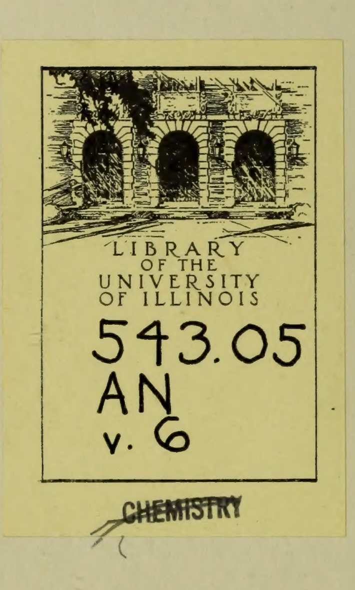

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS
543.05
AN
v. 6
CHEMISTRY

ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie

ANNALES

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

SIXIÈME ANNÉE — TOME SIXIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1901

ERRATUM

Page 12, 4e paragraphe, 4e ligne, *lire* : 9/10 de milligr. *au lieu de* 9 milligr.

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1901

A NOS LECTEURS

A l'occasion du renouvellement de l'année, nous adressons à tous nos lecteurs nos meilleurs souhaits, et nous leur donnons en même temps l'assurance que nous continuerons à faire tous nos efforts pour donner aux Annales de Chimie analytique *tout l'intérêt que peut présenter un Recueil comme le nôtre.*

Grâce au concours de nos dévoués collaborateurs, nous avons publié, dans le courant de l'année qui vient de s'écouler, un nombre de travaux originaux assez important pour avoir été remarqué par tous nos lecteurs ; nous en avons compté 79, alors que, l'an dernier, ce nombre n'était que de 65 ; nous avons analysé 60 articles empruntés aux publications françaises et 138 publiés dans les journaux étrangers. En augmentant, comme nous l'avons fait à partir du 1er janvier 1900, de 4 pages le nombre des pages de texte de chaque numéro, nous avons pu disposer d'une place plus considérable pour faire connaître à nos lecteurs les articles de chimie analytique parus dans les publications françaises ou étrangères.

Notre Recueil progresse chaque année, et les lettres que nous recevons, même des pays étrangers, ne peuvent que constituer pour nous de précieux encouragements, car, de tous côtés, on nous félicite d'avoir créé un organe exclusivement consacré à la chimie analytique.

Nous adressons nos meilleurs vœux à tous nos collaborateurs, aux traducteurs, à tous ceux qui contribuent au succès des Annales, *et nous profitons de l'occasion pour rappeler que les colonnes de notre Recueil sont ouvertes à tous les chimistes qui voudront bien nous adresser soit un travail original, soit quelques observations sur les méthodes analytiques qu'ils auront expérimentées.*

X. Rocques,
Secrétaire de la rédaction.

C. Crinon,
Directeur.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage des incuits et des surcuits dans le plâtre de Paris des fours culées.

Par M. L. Périn.

Le plâtre de construction, dit *plâtre de Paris*, est un mélange : 1° de gypse resté à l'état naturel, $SO^4Ca, 2H^2O$, par insuffisance de l'action calorifique dans certaines parties du four ; 2° de gypse ayant, au contraire, perdu ses deux molécules d'eau de cristallisation par l'action d'un excès de température ; 3° de gypse aux degrés intermédiaires de déshydratation, que j'appellerai *matière active*; 4° de matières hétérogènes : SiO^2, CaO, MgO, $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, qui, sauf peut-être la chaux, jouent, d'une façon absolue, le rôle d'inertes, au même titre que les incuits et les surcuits.

On a établi, d'autre part, que les résistances du plâtre à l'arrachement, à la flexion ou à l'écrasement, sont inversement proportionnelles aux quantités des inertes que ce plâtre renferme.

Il y a donc intérêt à connaître, dans tout plâtre à bâtir, la teneur de ces différents inertes. Les matières hétérogènes sont dosées par les procédés ordinaires de l'analyse ; les incuits et les surcuits le seront par la méthode qui fait l'objet de cette note.

Soit donc un plâtre de Paris formé des éléments SiO^2, CaO, MgO, $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, mélangés à $SO^4Ca, 2H^2O$ (incuits), SO^4Ca, nH^2O ($n < 2$) (matière active), SO^4Ca (surcuits).

Pour la simplicité, j'appellerai dans les équations suivantes :

Matière active, le corps SO^4Ca, nH^2O, capable de faire prise avec l'eau ;

$\overline{H^2O}'$ . . . . l'eau qui se combine avec SO^4Ca, nH^2O pour reconstituer le gypse ;

$\overline{H^2O}''$ . . . . l'eau ($2H^2O$) des incuits ;

S. . . . . la somme des divers éléments SiO^2, CaO... — avec la partie solide SO^4Ca des incuits, plus SO^4Ca des surcuits.

On porphyrise au mortier d'agate le plâtre à analyser ; puis on le porte à l'étuve à 60 degrés pendant deux heures ; on le laisse ensuite refroidir dans le dessiccateur.

Quand il est froid, on en met environ 5 gr. dans une capsule de porcelaine ou de platine. Le poids de l'échantillon prélevé est donné par les équations :

(1) Tare = capsule + P,
(2) Tare = capsule + échantillon + P′,

d'où

$$\text{Echantillon} = P - P'.$$

Dans l'équation (2), mettons $\overline{H^2O}''$ en vedette et écrivons-la

(3) $\text{Tare} = \text{capsule} + (SO^4Ca,\ nH^2O) + S + \overline{H^2O}'' + P'.$

Cela posé, après la pesée (2), on met dans la capsule un excès d'eau ; la matière s'hydrate pour reformer la molécule de gypse.

On met alors la capsule et son contenu à l'étuve à 60 degrés, et on évapore à sec jusqu'à poids constant; on laisse refroidir dans le dessiccateur, et on reporte à la balance. On a

(4) $\text{Tare} = \text{capsule} + \left[(SO^4Ca, nH^2O) + \overline{H^2O}'\right] + S + \overline{H^2O}'' + p.$

De (3) et (4) on tire : $\overline{H^2O}' = P' - p = A$, quantité d'eau qui s'est combinée à la matière active.

Cette valeur A est suffisante pour déterminer la résistance du plâtre considéré, directement proportionnelle à la matière active. Il est néanmoins intéressant de pousser plus loin l'investigation et, industriellement, de rechercher les incuits et les surcuits qui se sont formés dans la fabrication.

Comme il est impossible de connaître les divers degrés de déshydratation primitive de toutes les molécules de la matière active, considérons que celle-ci est formée de particules de gypse à des états de déshydratation tels que n, dans $SO^4Ca,\ nH^2O$, ait toutes les valeurs comprises entre 0 et 2, de telle sorte que, consécutivement, nous puissions envisager cette matière active comme constituée par une somme de molécules dont la valeur moyenne serait $SO^4Ca,\ 1H^2O$.

Dans cette hypothèse, la matière active sera donnée par la relation

$$\frac{x}{A} = \frac{SO^4Ca,\ H^2O}{H^2O} \quad \text{d'où} \quad x = 8{,}56A.$$

Dosage des incuits. — Après (4) on fait la perte au rouge, ce qui donne

(5) $\text{Tare} = \text{capsule} + (SO^4Ca \text{ de mat. act.}) + S + p'.$

Des équations (4) et (5), on tire

$$(n\mathrm{H^2O}) + \mathrm{H^2O}' + \overline{\mathrm{H^2O}}'' = p' - p,$$

et pour

$$n = 1, \quad \mathrm{H^2O} = \overline{\mathrm{H^2O}}',$$

d'où

$$\overline{\mathrm{H^2O}}'' = p' - p - \overline{2\mathrm{H^2O}}' = p' - p - 2\mathrm{A} = \mathrm{B}.$$

Les incuits sont donnés alors par

$$\frac{y}{\mathrm{B}} = \frac{\mathrm{SO^4Ca,\ 2H^2O}}{\mathrm{2H^2O}},$$

d'où

$$y = 4{,}8\mathrm{B}.$$

Dosage des surcuits. — Soient
a, SO^3 correspondant à x ;
b, SO^3 correspondant à y ;
Q, SO^3 total dosé sur l'échantillon.

La quantité de SO^3 correspondant aux surcuits sera

$$q = \mathrm{Q} - (a + b),$$

et les surcuits seront donnés par

$$\frac{z}{q} = \frac{\mathrm{SO^4Ca}}{\mathrm{SO^3}},$$

d'où

$$z = 1{,}7q.$$

Recherche des substances antithermiques dans l'urine.

Par M. A. Petermann

Directeur de la station agronomique de Gembloux (Belgique).

La recherche des substances antithermiques dans l'urine des vaches présente un grand intérêt pratique, en raison de ce fait que les vendeurs de bêtes bovines administrent, depuis quelque temps, ces substances pour empêcher l'élévation de la température résultant, chez les animaux tuberculeux, de l'épreuve obligatoire à la tuberculine.

L'arsenal de la Pharmacopée est riche en antithermiques. Le nombre des corps que nous avons pu nous procurer pour servir à nos expériences se monte, grâce aux renseignements obligeants

de M. le professeur Herlant, de l'Université de Bruxelles, à 26 (1), et il y en a certainement davantage.

Plusieurs raisons excluent *a priori* la majorité de ces produits d'un emploi médical frauduleux : le prix très élevé de quelques-uns, le peu de *solubilité* et le *goût amer* d'autres. Leur administration devant se faire clandestinement entre la tuberculination et la constatation de la température du corps, il ne peut être question, en effet, d'introduire les antithermiques de force dans la bouche des animaux ; ils doivent être jetés dans l'eau de breuvage.

Aussi, jusqu'à présent, n'avons-nous constaté, avec une entière certitude, que le salicylate de soude et le salol, éther salicylique se dédoublant dans l'organisme animal en donnant de l'acide salicylique. Les renseignements recueillis par M. le Dr Stubbe abondent du reste dans le même sens.

Si, d'après les auteurs et les recherches auxquelles je me suis livré avec M. Grégoire, chef des travaux chimiques, la détermination des antithermiques dans l'urine est des plus délicate, si elle exige une grande habitude du travail chimique et un matériel complet de laboratoire permettant d'opérer, non sur l'urine brute même, mais sur le produit de l'épuisement par un dissolvant approprié, la constatation de l'acide salicylique et de l'antipyrine peut cependant être effectuée sur place par les vétérinaires, de sorte que les échantillons qui laisseraient un doute devraient être seuls envoyés au chimiste pour être soumis à l'analyse définitive.

Voici quelle est la manière de procéder à ces recherches :

1° *Recherche de l'acide salicylique administré à l'état de salicylate de soude ou de salol, type des éthers salicyliques se dédoublant dans l'organisme.* — La coloration violette, très vive, que produit l'acide salicylique avec le chlorure ferrique, compte parmi les réactions chimiques les plus sensibles. S'il est élémentaire de l'obtenir avec des produits purs ou dans une substance simple, elle demande certaines précautions lorsqu'on opère sur une substance aussi complexe que l'urine, dont la réaction, suivant l'alimentation et suivant le temps écoulé entre l'émission et l'analyse, est neutre, acide ou alcaline.

La réaction de l'urine a, dans la recherche de l'acide salicyli-

(1) Salicylate de soude, Salol, Salophène, Phénacétine, Antipyrine, Antifébrine, Aspirine, Cosaprine, Asaprol, Formanilide, Salocolle, Pyrantine, Cryophine, Lactophénine, Thermodine, Malakine, Pyramidon, Citrophène, Exalgine, Neurodine, Agathine, Salipyrine, Triphénine, Alphol, Euphorine, Sulfate de quinine.

que, une réelle importance : elle doit être légèrement acide. Une urine ammoniacale ou riche en carbonates précipite le réactif ferrique employé à la recherche de l'acide salicylique, ce qui masque ou empêche la coloration caractéristique du salicylate de fer.

La réaction acide est encore nécessaire pour mettre en liberté de son sel sodique l'acide salicylique, car celui-ci n'est pas employé tel quel, à cause de sa très faible solubilité.

Une réaction trop acide empêche la réaction du salicylate de fer et peut produire une coloration rouge-orangé sous l'influence de la matière colorante naturelle de l'urine, même exempte d'antithermiques. (Voir plus loin.)

De ce qui précède, il résulte qu'on doit procéder de la manière suivante : prendre la réaction de l'urine, la rendre nettement, mais faiblement acide par l'acide chlorhydrique et ajouter du chlorure ferrique dans la proportion de 1 goutte d'une solution au 1/10 pour 25 cc. d'urine environ. La coloration doit être nettement violette (mélange à partie égale de rouge et de bleu) ; elle disparaît par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique en excès.

2° *Recherche de l'antipyrine.* — Lorsque l'urine, traitée dans les conditions précitées, donne, au lieu d'une coloration violette, une réaction rouge-sang, disparaissant sous l'influence d'un excès d'acide ou d'un excès d'alcali, il y a très grande probabilité pour la présence de l'antipyrine. Cette constatation est à contrôler au laboratoire dans le produit d'extraction de l'urine par le chloroforme ou par le benzol.

3° *La matière colorante de l'urine.* — Très fréquemment et suivant l'alimentation, l'urochrome de l'urine de vaches n'ayant cependant subi aucun traitement produit, avec une goutte de chlorure ferrique et un excès d'acide chlorhydrique, une réaction caractéristique variant entre l'orangé foncé et le grenat clair. Pourtant cette réaction ne peut pas donner lieu à une confusion avec les réactions de l'acide salicylique et de l'antipyrine, parce qu'elle résiste à l'influence de l'acide chlorhydrique et finit *toujours* par produire un précipité de même couleur que celle du liquide au sein duquel il s'est formé, alors que les réactions de l'acide salicylique et de l'antipyrine, obtenues dans les conditions décrites plus haut, se maintiennent absolument sans précipité et disparaissent par un excès d'acide chlorhydrique.

Nous étudions actuellement les réactions de quelques composés nouveaux, apparus récemment sur le marché des antithermiques, en même temps que la question de savoir si ces corps subissent un dédoublement dans l'organisme animal.

Sur un nouvel édulcorant, la sucramine.

Par M. J. Bellier.

Depuis quelques temps, il se fait une grande réclame au sujet d'un édulcorant nouveau, lancé par la Société anonyme *Trust chimique* sous le nom de *sucramine* ou *sucre de Lyon.*

La Société livre au commerce la sucramine elle-même et le sucre double sucraminé en morceau de 1 gr., dont chacun équivaut à deux morceaux de sucre ordinaire de 5 gr.; son pouvoir sucrant serait donc environ 10 fois supérieur à celui du sucre.

D'après le vendeur, la sucramine présenterait les caractères suivants : très soluble dans l'eau ; complètement insoluble dans l'éther, l'acétone et la benzine ; peu soluble dans l'alcool ; de réaction complètement neutre et ne laissant aucun résidu par sa combustion à l'air libre. Son pouvoir sucrant serait environ 700 fois supérieur à celui du sucre de betterave.

J'ai examiné la sucramine et le sucre double sucraminé qu'on commence à rencontrer dans le commerce.

J'ai constaté que la sucramine présente les caractères de solubilité et d'insolubilité indiqués et qu'elle ne laisse pas de résidu par combustion à l'air.

En solution aqueuse, elle ne passe pas du tout dans l'éther, lorsqu'on l'agite avec ce solvant ; mais, si l'on a soin d'ajouter, avant épuisement, quelques gouttes d'acide sulfurique, l'édulcorant passe dans l'éther. Après un nombre suffisant d'épuisements, la solution aqueuse acidulée a perdu totalement sa saveur sucrée.

En évaporant l'éther, on obtient un résidu très bien cristallisé et possédant une saveur sucrée intense.

Si l'on fond ce résidu ou la sucramine avec de la potasse, il se forme en abondance de l'acide salicylique.

Si on le chauffe avec de l'acide sulfurique et de la résorcine, qu'on étende d'eau et qu'on ajoute un excès de solution de potasse, on obtient une liqueur présentant une belle fluorescence rouge.

La sucramine présente donc les caractères de la saccharine, sauf la solubilité dans les solvants de ce sulfimide. Cette insolubilité indique qu'il s'agit, non de saccharine, mais de l'un de ses sels ; or, comme elle ne laisse aucun résidu par calcination, la base n'est pas fixe.

En faisant bouillir la solution aqueuse avec de la magnésie, il se dégage beaucoup d'ammoniaque. Ce nouvel édulcorant paraît donc être tout simplement le sel ammoniacal du sulfimide benzoïque ou saccharine.

Le sucre double sucraminé présente la composition suivante :

Matières volatiles à 100 degrés.	0.5
Saccharose	96
Matières réductrices.	1.5
Matières solubles dans l'éther après acidulation.	1.6

C'est du sucre ordinaire, additionné d'environ 2 p. 100 de sel ammoniacal de sulfimide benzoïque.

Etude analytique sur la racine de chicorée.

Par M. J. Wolff.

Dans un mémoire publié dans ce Recueil (1), nous avons fait une étude comparative des éléments les plus importants renfermés dans la racine de chicorée touraillée et torréfiée.

Nous avons repris notre étude en portant plus particulièrement notre attention sur la composition de la racine verte et du jus avant et après dessiccation.

En rapprochant nos dernières observations des résultats obtenus l'année précédente sur des racines de même provenance, nous sommes amené à conclure que les proportions et la nature de l'inuline varient avec les conditions atmosphériques, la grosseur des racines et leur degré de maturité. C'est sur la nature de l'inuline que ces variations se font le plus sentir.

Les faits suivants en donneront un exemple : nous avons dosé à diverses époques la totalité des hydrates de carbone, calculés en lévulose, contenus dans la racine verte et nous avons trouvé :

En octobre 1898 : 17 p. 100.

En novembre 1899 : 18,3 p. 100.

En décembre 1899 : 18,3 p. 100.

Voici, d'autre part, quelle était la richesse apparente en inuline non fermentescible dans la racine verte.

En octobre 1898 : 12,6 p. 100.

En novembre 1899 : 8,1 p. 100.

En décembre 1899 : 6,1 p. 100.

Dans le jus, la teneur en inuline non fermentescible était :

En octobre 1898 : 15,3 p. 100 cc.

En novembre 1899 : 11,04 p. 100 cc.

En décembre 1899 : 8,6 p. 100 cc. (racines moyennes), 10,6 (grosses racines).

(1) *Annales de chimie analytique, 1899*, pages 157 et 187.

Nous avons dû aussi modifier notre opinion au sujet de la nature des produits similaires qui accompagnent l'inuline, et nous ne sommes pas éloigné de croire que ces subtances sont très voisines de celles signalées par M. Tanret dans les tubercules du topinambour (1).

Nous avons, au point de vue pratique, divisé ces produits en deux catégories bien distinctes :

1° Ceux qui ne fermentent pas directement par les levures et qui sont constitués principalement par l'inuline ordinaire, dont le pouvoir rotatoire est $\alpha_D = 36{,}57$ (d'après Lescœur et Morelle).

2° Ceux qui sont susceptibles de fermenter directement, constitués par les inulines dont le pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible.

Nous avons cherché à déterminer pratiquement les proportions de ces deux sortes d'inuline renfermées dans la pulpe, et nous croyons intéressant de signaler le rapport qui existe entre elles, car il permet de suivre, dans leurs grandes lignes, les modifications qui s'opèrent dans la composition des inulines pendant le développement de la racine.

La pulpe, séchée entre 90 et 100 degrés aussitôt après le rapage, ne perd aucune de ses qualités. Les produits fermentescibles et infermentescibles se conservent, sans altération sensible, pendant plusieurs mois.

Le jus desséché se conserve également pendant très longtemps sans s'altérer. Grâce à ces remarques, et pour plus de commodité, nous avons opéré nos essais sur le jus et la pulpe après dessiccation.

Expériences sur le jus. — Nous dissolvons dans l'eau de 20 à 25 gr. de jus desséché, et nous étendons exactement à 100 cc. Nous rendons acide par quelques gouttes de SO^4H^2, et, après addition de levure de bière, nous abandonnons le liquide à la fermentation alcoolique à une température voisine de 27 degrés. L'alcool ainsi produit est recueilli par distillation et mesuré. Nous trouvons 8°,6. Le résidu aqueux, qui renfermait encore de l'inuline non transformée avant l'ébullition, mais qui, à la fin de la distillation, ne renferme plus que du lévulose provenant de l'inversion de l'inuline, est de nouveau ramené à 100 cc. et additionné de quelques gouttes d'acide.

On chauffe encore pendant un quart d'heure au bain-marie, pour achever l'inversion de l'inuline qui pourrait ne pas avoir été complète ; on laisse refroidir et on ajoute de nouveau de la

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1893,* t. CXVII, p. 50.

levure. La fermentation reprend aussitôt et donne lieu à la production d'une nouvelle quantité d'alcool : soit 4°,9.

Le rapport entre l'alcool provenant des substances directement fermentescibles et celui provenant des substances non directement fermentescibles est de $\frac{8,6}{4,9} = 1,7$.

Nous verrons plus loin que ce rapport est le même avec les chiffres obtenus par la méthode suivante, qui permet de séparer complètement l'inuline non fermentescible de ses similaires fermentescibles.

Expériences sur la pulpe. — *a*) Dans un ballon jaugé de 200 cc., nous introduisons 16 gr. de pulpe séchée avec 150 cc. d'eau distillée. Nous opérons la diffusion en chauffant pendant deux heures au bain-marie vers 80 degrés. Le liquide refroidi est additionné de levure de bière et abandonné entre 27 et 29 degrés à la fermentation. Lorsque celle-ci est terminée, on chauffe au bain-marie pour chasser l'acide carbonique et l'alcool. On laisse refroidir ; on défèque et on complète 200 cc.. Après filtration, on procède à l'analyse.

Les résultats obtenus par le procédé optique coïncident absolument avec ceux fournis par la réduction de la liqueur bleue.

De plus, nous avons fait des essais comparatifs avec de l'inuline active pure, et les déviations observées dans ce cas, avant et après l'hydrolyse, ont été trouvées proportionnelles aux précédentes.

b) Pour doser la totalité des matières hydrolysables, nous préparons un ballon semblable au premier, avec les mêmes proportions de matière, et, après la diffusion opérée dans les mêmes conditions, nous soumettons le liquide directement à l'analyse.

Voici les résultats obtenus dans les essais *a* et *b*.

b	*a*	*b* — *a*
Matières hydrolysées totales en lévulose	Inuline en lévulose	Inulines fermentescibles en lévulose
—	—	—
66	24,3	41,7

On voit qu'en retranchant le lévulose correspondant à l'inuline des matières hydrolysées totales, on obtient la quantité exacte des inulines directement fermentescibles.

Le rapport entre les inulines fermentescibles et les inulines non fermentescibles est de 1,7. Il est donc identique avec le rapport obtenu en opérant par fermentation et dosage de l'alcool.

Recherche et dosage de l'acide salicylique dans les vins.

Par M. A. Ferrera Da Silva.

Dans le numéro des *Annales de chimie analytique* du 15 novembre 1900, M. Pellet reconnaît, avec une loyauté scientifique qui lui fait grand honneur, qu'il avait alors conçu quelques doutes au sujet de la façon dont j'avais appliqué sa méthode. Il accepte également :

1° Que, dans certains vins, il existe une matière étrangère qui, extraite par le procédé habituellement usité dans la recherche de l'acide salicylique, produit une coloration rosée ou violet-rôuge pouvant faire croire à la présence de l'acide salicylique, alors que les produits examinés n'en contiennent aucune trace ;

2° Que le mélange d'éther et d'éther de pétrole à volumes égaux, employé dans la méthode allemande, ne cause pas d'erreurs.

Je dois cependant faire quelques observations sur le texte de la note de mon distingué collègue, relativement à l'interprétation qu'il donne à l'erreur à laquelle son procédé conduit, erreur qui ne résulte pas, comme il le dit dans sa note, de l'emploi isolé de la benzine.

En premier lieu, je n'ai jamais critiqué l'emploi de la benzine dans la méthode de Pellet-Grobert, bien que, d'après les expériences que j'ai faites, l'emploi de l'éther de pétrole me semble préférable à celui de la benzine.

L'association de l'éther avec l'éther de pétrole, qui est pratiquée dans la méthode allemande, celle de l'éther avec la benzine, comme dans celle de M. Pellet, ou celle de l'éther avec le chloroforme, comme dans le procédé Remont, me paraissent propres à éliminer l'influence des tannins, puisque les trois dissolvants *éther de pétrole, benzine* et *chloroforme* et encore le *sulfure de carbone* ne dissolvent pas le tannin, mais bien l'acide salicylique. (Beilsten, *Org. Chemie*, tome II, page 1925).

Que l'on emploie la benzine après l'éther, conformément aux indications de M. Pellet, ou simultanément suivant la méthode officielle allemande, la chose me paraît sans influence sur les résultats qualitatifs, à l'encontre de ce que pense M. Pellet.

C'est le volume de vin sur lequel on opère qui influe ; ce volume ne doit être ni 200 cc., comme dans la méthode Pellet-Grobert-Baudrimont, ni 100 cc., comme dans la méthode de Rose, mais tout au plus 50 cc., comme dans les essais officiels allemand et autrichien.

En ce qui me concerne, je n'ai rencontré, jusqu'à ce jour, aucun vin naturel, de provenance garantie, qui, dans ces conditions, donnât une réaction suspecte par le chlorure ferrique, encore que, théoriquement, le fait puisse se présenter exceptionnellement (1). Si l'on employe le mélange d'éther et d'éther de pétrole, en opérant sur 200 cc. de vin, l'erreur par moi indiquée se manifeste encore, ainsi que j'ai pris soin de le vérifier par des expériences directes.

C'est ce point spécial que j'ai visé dans ma critique, et c'est là ce que M. Pellet ne considère pas encore dans sa note. Du reste, toutes les méthodes qualitatives pour lesquelles on conseille un volume de vin élevé sont sujettes à la même erreur. Si je me suis adressé plus spécialement à celle de Pellet et Grobert, c'est parce que cette méthode avait été employée dans les essais faits aux douanes Brésiliennes.

Quant aux méthodes de détermination quantitative de l'acide salicylique, dont M. Pellet fait une exposition lucide et très intéressante, je n'ai jamais eu l'intention de les critiquer.

J'ai montré que le principe naturel en question, qui existe dans certains vins et qui peut être confondu avec l'acide salicylique, ne se trouve dans ces vins qu'en proportion si infime qu'elle atteint tout au plus 9 milligrammes, calculée en acide salicylique, suivant les expériences faites à Rio de Janeiro ; cette faible proportion de ce principe n'altère pas sensiblement les colorations obtenues avec le perchlorure de fer, quand on ajoute au vin de l'acide salicylique à la dose de quelques centigrammes, dose nécessaire pour obtenir l'effet conservateur de l'acide salicylique. En définitive, l'exactitude de la méthode quantitative de Pellet et Grobert n'est pas, par ce fait, sensiblement atteinte.

Les observations de M. Pellet, sur le point spécial des méthodes de dosage colorimétrique, me paraissent également exactes, et je m'y associe, bien que je n'aie pas encore fait de recherches personnelles à ce sujet.

Recherche toxicologique de l'acide azotique ;

Par M. G. Fleury.

La recherche de l'acide azotique, après un empoisonnement, est plus difficile qu'on ne le croit généralement. Ce sujet est incomplètement traité dans les livres de toxicologie.

(1) Voir Windisch (Karl). *Die Chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines*, Berlin, 1896, page 264 ; Ferreira da Silva. *A questao dos vinhos portuguezes no Brasil em* 1900, Porto, page 41.

Les circonstances qui ont suivi l'ingestion de cet acide peuvent modifier beaucoup la facilité de sa recherche. S'il pénètre lentement dans un estomac à peu près vide, il agit vivement sur les muqueuses et se combine avec l'épithélium en le colorant en jaune. Que l'on dépose, par exemple, 30 gouttes d'acide azotique sur l'épithélium de la langue d'un bœuf, la surface ainsi traitée jaunit au bout de peu de temps ; mais l'attaque n'atteint pas le tissu sous-jacent. Sur une tranche de muscle, l'acide ne produit qu'une eschare grise, qui est tout à fait superficielle. Si l'on étale un blanc d'œuf sur une soucoupe et qu'on y laisse tomber 40 gouttes d'acide azotique, sans agiter, on trouve, au bout de vingt-quatre heures, le tout transformé en une masse jaune de consistance caséeuse. Après trois jours, cette masse, délayée dans l'eau, lui cède environ la moitié de l'acide ajouté. L'épithélium jauni ne cède presque plus d'acide à l'eau distillée. Il s'est vraisemblablement formé le corps jaune appelé par Mulder acide xanthroprotéique.

J'opère, pour la recherche toxicologique, comme il suit : un certain poids de foie, par exemple, ayant été bien haché, puis mêlé intimement avec quelques grammes d'acide azotique officinal, j'obtiens une masse grumelée, grise. Après trois jours de contact, j'ajoute aux matières trois fois leur poids d'alcool très concentré. Quelques heures après, je presse, je filtre, et, à mesure que la liqueur s'écoule du filtre, j'y mélange un excès de chaux hydratée ; le liquide alcoolique reste en présence de la chaux pendant douze heures, pour qu'il y ait décomposition des éthers qui auraient pu se former ; je filtre et j'évapore à siccité ; le résidu est repris par l'alcool à 95°, et la solution d'azotate de chaux est débarrassée convenablement de l'alcool ; un dosage est opéré, s'il y a lieu, sur la solution aqueuse.

Le foie traité par ce procédé ne m'a permis de retrouver qu'un cinquième de l'acide azotique dont il avait été additionné.

Nouvelle méthode de recherche du bacille de la tuberculose dans les crachats ;

Par M. Alexandre Girard, chef du laboratoire de l'Hôpital de Villepinte.

La recherche du bacille de Koch par les méthodes colorantes présente de nombreuses incertitudes. Même si l'on a soin de choisir les parties les plus compactes, grisâtres, d'un crachat tuberculeux, on n'est nullement certain de pouvoir y déceler le bacille.

Pour remédier à ce défaut, on a cherché à dissoudre le crachat

et à laisser le liquide en repos pendant vingt-quatre heures ou mieux à le centrifuger, pour réunir sur une seule préparation tout le sédiment microbien. On peut ainsi concentrer, sous un très faible volume, la totalité ou la majorité des microbes d'un ou plusieurs crachats. La certitude du diagnostic est ainsi augmentée.

La méthode généralement employée est basée sur la solubilité du mucus et du pus dans une solution de potasse assez concentrée et sur l'insolubilité du bacille de la tuberculose.

Cette méthode présente de nombreux inconvénients ; l'action énergique de la potasse modifie la longueur et l'épaisseur du bacille de Koch ; l'adhérence du dépôt potassique aux lamelles est très faible ; les lavages sont difficiles et, enfin, tous les éléments histologiques sont détruits ou modifiés au point qu'ils ne sont plus reconnaissables.

Nous avons donc recherché un dissolvant à froid du mucus bronchique et du pus qui n'ait pas ces inconvénients ; nous l'avons trouvé dans les hypochlorites alcalins (hypochlorite de soude ou de potasse) et spécialement dans l'eau de Javel, qui a l'avantage de se trouver facilement dans le commerce.

On emploie l'eau de Javel concentrée, diluée dans deux ou trois fois son volume d'eau. Il faut se méfier des eaux de Javel vendues à bon marché, qui ne renferment pas plus de 1 pour 100 d'hypochlorite de soude et sont colorées par le chromate de potasse.

L'expectoration est jetée dans environ dix fois son volume d'eau de Javel diluée au tiers et agitée. Le dégagement de chlore qui se produit dissout assez rapidement le mucus et le pus (en quinze ou vingt minutes), et il reste un liquide jaunâtre, légèrement troublé par les éléments figurés en suspension. On laisse ces éléments se déposer dans un verre conique pendant vingt-quatre heures, ou mieux on centrifuge tout le liquide dans un seul tube, en plusieurs opérations, et en décantant chaque fois le liquide clair ; tout le dépôt se trouve ainsi réuni finalement dans 2 ou 3 centimètres cubes d'eau chlorée.

Le chlore est transformé en chlorure de sodium par addition de cinq à six gouttes de la solution de potasse ou de soude normale en usage dans les laboratoires pour les dosages acidimétriques (soude 40 gr. ou potasse 56 gr. par litre). La réaction est rapide et se fait à froid.

Le tube est rempli d'eau stérilisée et filtrée, puis centrifugé encore une fois ; l'eau est décantée.

Le dépôt est appliqué sur une lamelle, séché, passé à la

flamme et coloré comme d'habitude par les méthodes de Zielh ou d'Ehrlich.

La solution d'hypobromite de soude qui sert au dosage de l'urée, étendue au tiers, possède aussi la propriété de dissoudre les crachats; elle pourra donc être employée dans les mêmes conditions que l'eau de Javel.

Dans le dépôt obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, il est possible de rechercher les éléments histologiques du crachat ; on les rencontre surtout dans des particules blanchâtres difficilement solubles qui nagent dans le liquide chloré après la dissolution du mucus.

Cette méthode nous a permis, non seulement de retrouver les éléments histologiques ordinaires, mais aussi des concrétions de mucus ayant la forme des alvéoles pulmonaires.

Nous nous proposons de continuer cette recherche et d'en publier prochainement les résultats.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

A propos de la transformation du phosphore en arsenic. — MM. NOELTING et FEUERSTEIN (*Moniteur scientifique* de novembre 1900). — D'après MM. Noelting et Feuerstein, il n'est pas exact que le phosphore puisse se transformer en arsenic. Si M. Fittica a pu croire à cette transformation, c'est parce qu'il a opéré avec du phosphore contenant de l'arsenic, comme c'est le cas pour tous les phosphores du commerce.

MM. Noelting et Feuerstein ont, pour leurs expériences, commencé par préparer du phosphore exempt d'arsenic ; ils y sont parvenus en distillant deux fois le phosphore brut à la vapeur d'eau ; ils ont pris un ballon de verre de 3 à 4 litres, dans lequel ils ont introduit 100 gr. de phosphore blanc et environ 1/2 litre d'eau ; ils ont mis ce ballon en communication avec un petit générateur de vapeur, un appareil à acide carbonique et un réfrigérant muni d'une allonge plongeant dans un ballon partiellement rempli d'eau, au-dessous de la surface de celle-ci ; ils ont chauffé l'eau du ballon à 30 degrés ; ils ont chassé l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique ; puis ils ont introduit la vapeur dans le ballon, dont ils ont maintenu le contenu en ébullition, tout en continuant à faire passer un courant lent d'acide carbonique ; le phosphore a passé avec la vapeur sous forme de gouttellettes incolores, fortement réfringentes, qui tombaient au fond du flacon et s'y solidifiaient ; MM. Noelting et

Feuerstein ont siphonné de temps en temps l'eau condensée, de manière que la distillation pût être conduite sans interruption ; en huit heures, ils ont pu ainsi faire passer 50 gr. de phosphore. Celui-ci contenait encore une trace d'arsenic, qui a disparu complètement par une seconde distillation. Ils ont transformé ce phosphore en phosphore rouge, en le chauffant à l'abri de l'air. Ce phosphore rouge, réellement exempt d'arsenic, a été traité par l'azotate d'ammoniaque, d'après les instructions de M. Fittica, et le produit de la réaction ne contenait pas la moindre trace d'arsenic.

Action des eaux sur le plomb. — M. BISSERIÉ (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mai 1900). — On a observé, à plusieurs reprises, des cas d'intoxication saturnine qui pouvaient être légitimement attribués à la présence d'une certaine quantité de plomb contenue dans l'eau potable absorbée par les personnes empoisonnées, présence qui, d'ailleurs, a été constatée par l'analyse chimique.

Un assez grand nombre d'auteurs (Coulier, Boudet, Fordos, Belgrand, Bobierre, A. Gautier, Max Muller, Allen, Karl Heyer, Sokoloff) ont reconnu que, dans certaines circonstances, l'eau potable traversant des conduites en plomb contient des quantités plus ou moins considérables de ce métal, mais l'accord n'existe pas sur les conditions qui doivent être réalisées pour que l'eau potable renferme du plomb.

M. Bisserié a repris l'étude de cette question, et ses recherches lui permettent d'attribuer le phénomène à l'influence du contact des conduites en plomb avec un autre métal, ce qu'ont déjà signalé Bouchardat et M. Pouchet.

Nous résumons brièvement les expériences auxquelles s'est livré M. Bisserié.

Il a plongé une tige de plomb dans un tube contenant de l'eau distillée bouillie ; au bout de plusieurs heures, la tige de plomb s'est ternie et recouverte d'une couche blanche dans la partie qui était placée au contact de l'air ; ce dépôt blanc était peu adhérent, se détachait spontanément pour tomber au fond du tube, et de nouvelles couches se succédaient ainsi ; en même temps, l'eau devenait légèrement alcaline. Quant au précipité formé, il se dissolvait sans effervescence dans les acides et présentait les caractères d'un oxyde de plomb hydraté.

Lorsque la tige de plomb était complètement immergée dans le tube et qu'on empêchait l'accès de l'air, sa surface se ternissait, mais il ne se formait pas de précipité.

On doit donc considérer l'eau distillée comme n'attaquant le plomb qu'en présence de l'air ; c'est, d'ailleurs, la conclusion à laquelle sont arrivés tous les expérimentateurs.

M. Bisserié a renouvelé l'expérience précédente avec une lame

le plomb pesant 30 gr., qui était munie d'un fil de cuivre ; il a alors constaté que le dépôt se formait plus vite et était plus abondant, non pas seulement sur la partie de la lame en contact avec l'air, mais sur toute sa surface. La lame de plomb perdit ainsi, en quinze jours, dans l'eau distillée, 0 gr. 12 sans le fil de cuivre, et 0 gr. 84 avec le fil de cuivre.

M. Bisserié a fait d'autres expériences dans les mêmes conditions, mais en remplaçant l'eau distillée par des solutions salines. Avec une solution de *chlorure de sodium* à 1/1000, les chiffres obtenus ont été à peu près les mêmes qu'avec l'eau distillée :

Plomb seul. . . . . 0 gr. 08
Plomb avec cuivre. . . . . . 0 — 86

Avec le *nitrate de potasse* à 1/1000, les chiffres ont été plus élevés :

Plomb seul. . . . . 0 gr. 124
Plomb avec cuivre. . . . . . 0 gr. 94

Avec le *sulfate de soude* à 1/1000, les chiffres ont été beaucoup plus faibles :

Plomb seul. . . . . 0 gr. 01
Plomb avec cuivre. . . . . . 0 gr. 04

Avec le *bicarbonate de soude* à 1/1000, M. Bisserié a constaté que le plomb, lorsqu'il est seul, se recouvre d'un dépôt gris très adhérent ; ce dépôt se forme plus rapidement au contact du cuivre, mais, dans l'un et l'autre cas, le dépôt ne se détache pas et, même au bout d'un mois, la lame n'a pas subi de perte de poids appréciable.

Les *sels de chaux* en solution se comportent comme les solutions des sels formés avec les mêmes acides par les autres alcalis. Certains auteurs prétendent que les sels calcaires empêchent l'action de l'eau sur le plomb ; cela n'est vrai que pour les sulfates et surtout les bicarbonates de chaux, états sous lesquels la chaux se trouve le plus souvent dans les eaux potables.

Avec les *sels ammoniacaux*, l'action est la même qu'avec les sels de potasse et de soude, mais plus rapide.

Avec un *mélange de chlorure de sodium et de bicarbonate de soude*, les choses se passent comme avec le bicarbonate de soude seul, c'est-à-dire que le plomb n'est pas attaqué dans une proportion appréciable ; le bicarbonate contrarie l'action de l'eau et du chlorure de sodium.

Il n'en est pas de même avec un *mélange d'azotate de potasse et de bicarbonate de soude*, ce dernier sel ne contrariant pas l'action du nitrate de potasse comme il empêche celle du chlorure

de sodium ; dans le mélange en question, la lame de plomb perd, au bout de quinze jours :

Plomb seul.	0 gr. 01
Plomb avec cuivre.	0 gr. 05

M. Bisserié a essayé l'action de l'*eau potable* de la ville de Lille, qui contient une forte proportion de bicarbonate et de sulfate de chaux, sans nitrate de potasse ; cette eau s'est montrée peu active, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Les solutions d'*acide carbonique* se comportent comme les bicarbonates, c'est-à-dire qu'elles empêchent l'action sur le plomb de l'eau et des solutions de sels alcalins ou alcalino-terreux ; cette observation, conforme à celle faite en 1897 par MM. Antony et Benelli, est en contradiction avec les affirmations de plusieurs auteurs. Il n'est pas douteux que c'est l'oxygène de l'air, et non l'acide carbonique, qui donne à l'eau la propriété d'attaquer le plomb humide.

Le composé plombique qui se forme dans les solutions de chlorure de sodium ou de nitrate de potasse n'est pas du chlorure ou du nitrate de plomb, mais de l'oxyde de plomb. Si l'on dose, à diverses reprises et à plusieurs jours d'intervalle, le chlore d'une solution de chlorure de sodium dans laquelle est immergée une lame de plomb en contact avec un fil de cuivre, on constate que la proportion du chlore ne varie pas. Voici ce qui doit se passer : en présence du couple plomb-cuivre, le chlorure de sodium est électrolysé ; il se forme du chlorure de plomb et du sodium ; ce dernier se transforme en soude au contact de l'eau, et cette soude, agissant sur le chlorure de plomb, donne de l'oxyde de plomb et du chlorure de sodium. On peut confirmer cette hypothèse en opérant dans un tube en U, qui contient une solution de chlorure de sodium additionnée de phénolphtaléine et qui est disposé de telle sorte qu'une de ses branches contient une lame de plomb, tandis que l'autre renferme une tige de cuivre. Au bout de plusieurs heures, la solution prend une teinte rosée autour du fil de cuivre, ce qui prouve qu'elle est devenue alcaline.

Le laiton, le fer et le nickel, associés au plomb, produisent une action électro-chimique semblable à celle du cuivre et se comportent comme ce dernier métal ; avec le zinc, au contraire, c'est ce métal qui entre en dissolution dans l'eau.

Pour déceler la présence du plomb dans les liquides qui en contiennent de faibles proportions, il est indispensable de neutraliser ces liquides par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, car, dans le cas où le plomb existe à l'état d'hydrate, il peut ne pas donner les réactions caractéristiques du plomb.

Le manque de sensibilité des réactifs du plomb ayant été maintes fois signalé, M. Bisserié recherche ce métal au moyen du galvanomètre.

Si l'on plonge, soit dans une solution de chlorure de sodium ou d'ammonium ou de calcium, soit dans une solution d'un azotate alcalin, une lame de plomb et une lame de cuivre, ces deux métaux étant mis en communication avec les bornes d'un galvanomètre, l'aiguille de cet instrument indique la production d'un courant assez intense, ce qui prouve une réaction chimique, et l'intensité du courant ne diminue pas avec le temps.

Avec une solution de carbonate ou de bicarbonate, l'aiguille est, d'abord, fortement déviée, mais elle revient bientôt à son point de départ, ce qui prouve qu'il y a, dans le principe, réaction chimique et que cette réaction cesse ; on peut faire de nouveau dévier l'aiguille en essuyant la lame de plomb.

Avec un mélange de chlorure et de bicarbonate, le courant, d'abord intense, diminue comme avec le bicarbonate seul, mais sans devenir nul.

Avec l'eau potable, le courant est faible, mais sensible au galvanomètre.

Ce mode de recherche n'a pas la valeur d'un dosage ; mais il permet de constater la production du courant qui donne naissance à l'oxyde de plomb, avant que le liquide contienne assez de cet oxyde pour qu'il soit possible de le déceler au moyen des réactifs chimiques. Doit-on considérer ces doses infinitésimales de plomb contenues dans l'eau et non décelables chimiquement comme pouvant exercer une influence fâcheuse sur l'organisme? Les toxicologues penchant pour l'affirmative, il est intéressant d'avoir à sa disposition un mode de recherche plus sensible que les réactifs chimiques.

De ses expériences M. Bisserié tire les conclusions suivantes :

1° L'eau et les solutions salines attaquent plus ou moins le plomb, lorsque celui-ci est en contact avec un autre métal (cuivre, laiton, fer ou nickel) ; le résultat de cette action est de l'oxyde de plomb hydraté.

2° L'attaque atteint son maximum d'énergie avec l'eau pure et les solutions de chlorures ou d'azotates. Avec ces liquides, il y a attaque, d'ailleurs plus faible, même sans contact de métaux étrangers, en présence de l'air.

3° Les bicarbonates et l'acide carbonique exercent, par eux-mêmes, une action sur le plomb humide, mais le carbonate de plomb qui se forme adhère fortement au métal et le protège ; il en est de même des sulfates, mais à un degré moindre. Cette action protectrice est plus faible si l'eau renferme des azotates.

Presque toutes les eaux potables contenant des bicarbonates et des sulfates, elles attaquent généralement peu le plomb ; cependant, cette attaque n'est jamais nulle lorsque le plomb est en contact avec un autre métal, surtout dans les tuyaux neufs. Il faut tenir compte aussi des cas où l'eau est peu bicarbonatée et où elle contient des chlorures et des azotates.

4° Le contact immédiat des robinets métalliques avec les conduites en plomb étant une circonstance favorable à l'attaque de ces dernières, il y a lieu de réduire les contacts métalliques au strict minimum.

On a proposé de remplacer le plomb par d'autres substances pour la fabrication des conduites d'eau ; ce serait assurément le meilleur moyen d'éviter les chances d'intoxication saturnine, mais le plomb présente trop d'avantages pour qu'on renonce à son emploi.

On a proposé aussi l'étamage des parois internes des tuyaux de plomb, mais l'étamage étant forcément, dans ces conditions, un alliage de plomb et d'étain, il se forme, entre les deux métaux, un couple électrique qui corrode et disjoint la surface interne des tuyaux : les érosions qui se produisent deviennent alors très dangereuses.

Quant aux tuyaux en plomb doublés intérieurement d'un tube d'étain, qui paraissent devoir inspirer confiance, leur emploi ne s'est pas généralisé.

On a préconisé des procédés chimiques ayant pour but d'éliminer le plomb contenu dans les eaux ; la neutralisation par la chaux, outre qu'elle est délicate et peut communiquer à l'eau les défauts des eaux dures, n'atteint pas le but qu'on se propose ; en effet, elle ne fait que transformer les bicarbonates des eaux en carbonate de chaux insoluble, c'est-à-dire qu'elle élimine de ces eaux le corps qui les protégeait le mieux contre la contamination par le plomb.

La filtration par le noir animal, qui est applicable lorsqu'on prend la précaution de nettoyer et de régénérer de temps en temps le filtre, est une opération longue, qui n'est pas à la portée de tout le monde ; elle devrait se faire, d'ailleurs, à la sortie de chaque robinet.

Analyse et conservation des laits destinés à l'analyse. — M. A. DUBOIS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1900. Extrait d'une thèse présentée devant la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, pour l'obtention du grade de docteur en pharmacie). — Souvent, surtout en été, les échantillons de lait destinés à l'analyse sont remis au chimiste en pleine fermentation lactique, coagulés, et, en apparence au moins, fortement altérés dans leur constitution. Pour ces laits, il est facile d'en faire l'analyse, sans que l'altération produite exerce une influence sur les résultats ; il n'en est pas de même si les laits ont subi l'action des levures ou celle du vibrion butyrique ou celle des bactéries de la putréfaction, mais ces dernières altérations ne se produisent qu'après un temps assez long, et, d'ordinaire, pendant les quinze ou vingt premiers jours, le

ferment lactique est le seul à agir sur les échantillons de lait destinés à l'analyse.

Pour ces laits en état de fermentation lactique, voici comment procède M. Dubois : il chauffe vers 35 à 40 degrés, au moyen de la flamme d'une lampe à alcool, le vase dans lequel est contenu l'échantillon, de manière à faire fondre la couche de beurre adhérente aux parois ; il agite vivement, de manière à briser le caillot et à émulsionner la matière grasse ; il prend 10 cc. du mélange redevenu homogène, qu'il verse dans un matras jaugé de 200 cc. ; il ajoute alternativement du lait et de l'eau distillée, de manière à avoir, dans le récipient, 100 cc. d'eau et 99 cc. de lait ; il bouche le col du matras avec le pouce et il le retourne lentement ; après cette manipulation, le liquide est surmonté d'un peu de mousse, que M. Dubois fait disparaître avec 1 goutte d'éther ou d'alcool ; enfin, il ajoute quelques gouttes de lait, pour compléter 200 cc. Ce mélange, que M. Dubois appelle *lait dédoublé*, est destiné aux opérations de l'analyse.

Densité. — M. Dubois prend 50 cc. de lait dédoublé dans un matras de 50 cc. jaugé ; il pèse ; il retranche 25 gr. du poids obtenu, et il multiplie le reste par 0,04.

Acidité. — M. Dubois calcule l'acidité en opérant sur 20 cc. de lait dédoublé avec un alcali N/10, en présence de la phénolphtaléine, jusqu'à coloration rosée très faible. Le résultat est exprimé en acide lactique en multipliant par 0,90 (équivalent acidimétrique de l'acide lactique) le nombre de c. c. de liqueur alcaline employée. M. Dubois désigne par la lettre L cette acidité.

Lactose. — Le lactose est déterminé au moyen d'une liqueur cupro-tartrique, dont 20 cc. sont réduits par *a* milligr. de sucre interverti ou par $1{,}39 \times a$ de lactose anhydre.

M. Dubois prend 20 cc. de lait dédoublé, qu'il additionne de 3 cc. d'une solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100, 0 cc. 5 d'acide chlorhydrique et q. s. d'eau pour 100 cc. (Denigès).

A la quantité de lactose ainsi trouvée, il y a lieu d'ajouter celle qui a été transformée par la fermentation lactique ; M. Dubois admet que l'acidité moyenne des laits frais est de 1 gr. 70 par litre : le lait analysé renferme une quantité d'acide lactique égale à L — 1 gr. 70 et provenant de $(L - 1{,}70) \times 0{,}95$ de lactose anhydre, de sorte que la proportion réelle S de lactose anhydre contenu dans 1 litre de lait avant sa fermentation sera :

$$S = s + (L - 1{,}70) \times 0{,}95.$$

Caséine. — M. Dubois dose la caséine par le procédé cyanhydrargyrimétrique de M. Denigès (voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 432, et 1898, p. 85).

Matière grasse. — Le dosage de la matière grasse est effectué par le procédé d'Adam, en opérant sur 10 cc. de lait dédoublé,

qu'on introduit dans le galactomètre avec 1 cc. d'ammoniaque, pour libérer les globules gras emprisonnés dans la caséine ; on mélange ; on ajoute 25 cc. de liquide éthéro-alcoolique ammoniacal d'Adam fraîchement préparé, et l'on agite. Le reste du dosage est effectué comme pour le lait frais.

Extrait sec. — M. Dubois dessèche, dans une capsule de platine à fond plat, placée sur un bain-marie bouillant, jusqu'à poids constant, 20 cc. de lait dédoublé ; le résidu obtenu n'est pas plus coloré que le résidu donné par le lait frais ; quant à son poids, il ne diffère de celui du lait frais correspondant que d'une quantité sensiblement égale à la proportion d'acide lactique qui a pris naissance ; en un mot, tout se passe comme si l'acide lactique avait été volatilisé ; pour déduire, du poids de l'extrait trouvé avec un lait aigri, la valeur du lait frais correspondant, il suffit d'ajouter au poids de l'extrait l'acidité totale du lait exprimée en acide lactique.

Le chiffre ainsi obtenu sera au moins égal à la somme des éléments dosés ; s'il était inférieur, c'est que le lait aurait subi l'action des micro-organismes autres que le bacille lactique.

Lait de femme. — Ce qui précède s'applique au lait de vache ; d'après les expériences faites par M. Dubois, le même procédé serait applicable au lait de femme ; mais on peut se dispenser de dédoubler ce dernier, car les prises d'essai se font facilement.

Conservation des laits. — Bien que la fermentation lactique, lorsqu'elle existe seule, n'empêche pas l'analyse exacte d'un échantillon, M. Dubois a cherché s'il ne serait pas possible d'ajouter au lait une substance antiseptique s'opposant à toute fermentation.

La stérilisation par la chaleur, préconisée par Dornic, n'est pas réalisable pratiquement.

D'autre part, il ne fallait pas songer à faire choix de l'une des substances antiseptiques ordinairement employées par les laitiers pour conserver le lait (formol, acide borique, acide salicylique, bisulfites alcalins, etc.).

M. Dubois a encore éliminé, d'une part, certains sels minéraux (bichromates, fluorures, etc.), qui introduisent un indéterminé dans le dosage des cendres ; d'autre part, les poisons violents (bichlorure ou cyanure de mercure, etc.), qu'il serait imprudent de mettre en toutes les mains.

Il s'est alors adressé à des antiferments qui, par leur goût et par l'odeur qu'ils communiquent au lait, sont faciles à déceler et, qui, pour cette raison, ne pourraient être employés par les laitiers pour assurer la conservation du lait (essences de moutarde, de cannelle et de girofle, camphre, sulfure de carbone, naphtalène, eucalyptol, safrol, mercure métallique, thymol, naphtol, nitrite d'éthyle et acide phénique).

C'est ce dernier qui a été définitivement adopté par M. Dubois, qui ajoute à 1 litre de lait 5 cc. d'un liquide obtenu en dissol-

vant 50 gr. de phénol neigeux dans 10 cc. d'alcool à 95°. Ainsi additionné, le lait se conserve bien, et, au bout d'un mois et demi, son acidité ne varie pas.

L'analyse des laits additionnés de phénol est facile ; il suffit d'émulsionner la couche butyreuse ; pour cela, on place le récipient qui contient le lait dans de l'eau à 40 degrés environ, et, lorsque la matière grasse est fondue, on agite et on refroidit.

A la dose ci-dessus indiquée, l'acide phénique ne trouble pas la détermination de l'acide lactique, du lactose ou de la caséine (à condition de laver le précipité de caséine avec l'eau alcoolisée, pour dissoudre le phénol emprisonné). Le dosage du beurre par la méthode Adam n'est pas davantage entravé, attendu que le phénol entraîné par le réactif éthéro-alcoolique s'évapore facilement à 100 degrés; il en est de même pour l'extrait sec.

Recherche de la cystine dans les eaux contaminées. — M. MOLINIÉ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 octobre 1900). — M. Causse a proposé (1) de rechercher la cystine dans les eaux au moyen d'un nouveau réactif, le chloromercurate de para-diazobenzène-sulfonate de sodium, qui donnerait, avec les eaux cystinées, une coloration orangée que l'acide sulfureux ne fait pas disparaître, tandis que la coloration disparaît dans le cas d'une eau non cystinée.

M. Molinié a fait, de son côté, des essais qui lui ont permis de constater que, dans toutes les eaux, même l'eau distillée, *si elles ont une réaction acide*, la coloration jaune produite par le réactif de M. Causse subsiste après addition d'acide sulfureux.

Or, si l'on suit le mode opératoire indiqué par M. Causse, on doit ajouter 15 gouttes d'acide chlorhydrique normal à 100 cc. de l'eau à examiner ; en opérant sur des eaux de rivière ou de source de la région qu'il habite, M. Molinié a toujours obtenu une liqueur acide, avec laquelle le réactif de M. Causse donnait une coloration ne disparaissant pas par l'acide sulfureux.

Cette action de l'acidité amenant une perturbation dans l'action du réactif de M. Causse, M. Molinié ne considère pas le réactif en question comme caractéristique de la présence de la cystine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Procédé méthodique pour effectuer la séparation et l'identification des acides. — MM. ABEGG et W. HERZ (*Pharmaceutical Journal*, octobre 1900, p. 399). — Le procédé sui-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, *1900* p. 450.

vant permet de séparer et d'identifier les acides qui se rencontrent le plus communément : il comprend la recherche des carbonates, cyanures, sulfures, sulfites, nitrites, acétates, fluorures, fluosilicates, ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanures, chlorures, bromures, iodures et nitrates.

1° On fait bouillir la substance avec HCl ou AzO^3H dilués :

Acide carbonique. — Effervescence ; le gaz dégagé trouble l'eau de chaux.

Acide sulfureux. — Effervescence ; odeur particulière.

Acide nitreux. — Vapeurs rouges ; odeur particulière.

Acide sulfhydrique. — Odeur; précipité de soufre ; le gaz noircit le papier à l'acétate de plomb.

Acide cyanhydrique. — Odeur d'amandes amères, mais qui n'est pas toujours appréciable.

Acide acétique. — Après une ébullition de quelques minutes, odeur de vinaigre.

2° On fait bouillir la substance avec de la soude caustique ; on filtre et on acidifie le filtratum avec HCl ou AzO^3H ; on chauffe pour expulser l'acide carbonique, puis on rend alcalin avec de l'ammoniaque ; on ajoute un excès de chlorure de calcium ou d'azotate de chaux, et on filtre ; le précipité contient :

Acide fluorhydrique à l'état de fluorure de calcium. Acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux.	insoluble dans l'acide acétique.

Acide cyanhydrique à l'état de cyanure de calcium.	soluble dans l'acide acétique	Avec sulfate ferroso-ferrique, précipité de bleu de Prusse.
Acide tartrique à l'état de bitartrate de chaux.		Avec potasse, précipité de bitartrate.
Acide arsénieux à l'état d'arsénite de chaux.		Dans le filtrat, avec l'hydrogène sulfuré à froid, on obtient un précipité de sulfure d'arsenic.
Acide arsénique à l'état d'arséniate de chaux.		Dans le filtrat, avec l'hydrogène sulfuré et en chauffant légèrement, on obtient un précipité de sulfure d'arsenic mélangé de soufre.
Acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux.		Dans le filtrat, le nitromolybdate donne un précipité, ainsi que le réactif magnésien.

3° Dans le filtrat de l'essai 2, si l'on ajoute du chlorure ou du nitrate de baryum, on précipite :

Acide chromique à l'état de chromate de baryte.	soluble dans HCl.
Acide fluosilicique à l'état de fluosilicate de baryte.	Si l'on reçoit le fluorure de silicium dans l'eau, il se forme un dépôt de silice, et le résidu est constitué par du florure de baryum soluble dans HCl.

4° Le filtrat de l'essai 3 est neutralisé exactement par HCl ou AzO^3H et additionné de chlorure ou de nitrate de zinc ; on précipite :

Acide ferricyanhydrique sous forme d'un précipité brun-jaune.
Acide ferrocyanhydrique — — blanc.

5° Une portion du filtrat de l'essai 4 est additionnée d'un sel de sesquioxyde de fer ; on obtient une coloration rouge qui est due à :

Acide sulfocyanique : la coloration ne change pas par l'ébullition.
Acide acétique : la coloration change de couleur.

6° S'il n'existe pas de sulfocyanure et si les réactifs ont été ajoutés à l'état de nitrates, un essai fait sur le filtratum 4 avec le nitrate d'argent donne un précipité qui indique la présence du chlore, de l'iode ou du brome. Un essai pris sur le [filtratum 4, additionné de sulfure de carbone et d'une petite quantité d'eau de chlore, donne une coloration violette, qui diminue d'intensité par un excès de chlore : *iode;* brune, qui ne varie pas par un excès de chlore ; *brome*. Une autre portion du même filtratum, additionnée de bichromate de potasse et évaporée à sec, puis traitée par SO^4H^2, donne l'acide chloro-chromique reconnaissable à sa couleur.

7° Une petite quantité de la substance primitive, traitée par l'eau, est essayée par les méthodes connues pour la recherche de l'*acide nitrique*. Dans une autre portion, on recherche l'*acide chlorique*, par évaporation et calcination du résidu. H. C.

Titrage iodométrique de l'eau oxygénée, des percarbonates et des persulfates alcalins. — M. E. RUPP (*Archiv der Pharmacie*, 1900, p. 156). — Si l'on fait réagir, en solution acide, de l'eau oxygénée sur de l'iodure de potassium, on obtient la réaction suivante :

$$H^2O^2 + 2KI + SO^4H^2 = 2I + SO^4K^2 + 2H^2O.$$

Cette réaction, qui est quantitative, permet donc de déterminer la quantité d'eau oxygénée sur laquelle on opère, d'après la quantité d'iode mis en liberté.

Pour faire l'opération, on place, dans un vase en verre, 1 cc. de la solution d'eau oxygénée avec 20 cc. d'eau et 5 cc. de SO^4H^2 étendu ; on ajoute à cette solution 1 gr. d'iodure de potassium en solution. Après un quart d'heure ou une demi-heure, on titre par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté.

Les percarbonates donnant, en solution acide, de l'eau oxygénée, on peut également utiliser cette méthode pour titrer ces sels. Dans ce cas, on a les réactions suivantes :

$$M^2C^2O^6 + SO^4H^2 = SO^4M^2 + 2CO^2 + H^2O^2.$$
$$K^2C^2O^6 + 2KI + 2SO^4H^2 = 2SO^4K^2 + 2CO^2 + 2H^2O + 2I$$

Les persulfates subissent des réactions analogues, mais la durée de l'opération est plus longue que pour les percarbonates ; il faut au moins deux heures pour que la réaction soit complète.

C. F.

Dosage du zinc par le ferrocyanure de potassium. — MM. Ed. Miller et J. Hall (*Chemical News*, octobre 1900, p. 177). — Les auteurs étudient dans cette note l'influence de HCl et de divers sels qui peuvent se rencontrer lorsqu'on dose le zinc avec le ferrocyanure de potassium en employant l'acétate d'urane comme indicateur.

Les solutions employées ont été les suivantes :

1° Une solution contenant 43 gr. 20 de ferrocyanure de potassium cristallisé par litre.

2° Une solution contenant approximativement 12 gr. de chlorure de zinc par litre et 40 cc. d'HCl de densité 1, 2.

3° Une solution aqueuse saturée d'acétate d'urane.

50 cc. de la solution de chlorure de zinc, contenant 2 cc. d'HCl, ont été placés dans un becher ; le sel ou l'acide dont on voulait déterminer l'influence étaient ajoutés ensuite, puis une certaine quantité d'eau, de façon à obtenir un volume total de 200 cc. La solution était chauffée à l'ébullition, puis agitée vigoureusement, pendant qu'on ajoutait la liqueur de ferrocyanure ; le volume était toujours amené à 200 cc. et la température maintenue entre 80 à 90 degrés. Le point final de la réaction était déterminé par touches sur quelques gouttes d'acétate d'urane placées sur un papier collé ou sur une assiette de porcelaine. Une coloration rose brunâtre très nette était prise comme point final.

Les essais ont porté sur l'addition de proportions diverses d'HCl, de sulfate de magnésie, de chlorure de calcium, de chlorhydrate d'ammoniaque, de sulfate d'alumine, de chlorure de plomb, de nitrate basique de bismuth et de chlorure d'antimoine.

Voici les conclusions de ce travail :

1° HCl et le chlorure de calcium, en proportions trop considérables, donnent des résultats trop élevés, la réaction finale étant plus lente à se produire, probablement à cause de leur action dissolvante sur le ferrocyanure d'uranium.

2° Le sulfate de magnésie ne modifie pas sensiblement les résultats, et son action peut être considérée comme négligeable.

3° Le chlorure d'ammonium, lorsqu'il n'excède pas 10 gr. pour le volume de solution indiqué plus haut, n'exerce pas non plus d'action sensible.

4° La présence du sulfate d'alumine donne des résultats erronés et peu concordants, et il est à peu près impossible d'obtenir une réaction finale très nette.

5° Le chlorure de plomb modifie aussi les résultats, mais l'ad-

dition de 6 cc. d'HCl à la solution permet d'obtenir des résultats à peu près éxacts.

6° Le nitrate basique de bismuth, en petite quantité tout au moins, n'a pas d'influence sensible.

7° Le chlorure d'antimoine donne des résultats trop élevés.

H. C.

Dosage du cobalt dans les minerais de la Nouvelle-Calédonie. — M. H. MOORE (*The Analyst.*, octobre 1900, p. 279). — Ces minerais contiennent principalement des oxydes hydratés de manganèse, de fer, d'alumine, de cobalt, de nickel, avec des petites quantités de chaux, de magnésie, de zinc et de lithine ; on y rencontre quelquefois aussi de la baryte et du cuivre. La proportion de cobalt contenue dans ces minerais peut atteindre 8 p. 100, mais la moyenne en est généralement de 5 p. 100, et ceux-ci sont achetés simplement suivant leur valeur en cobalt.

Pour doser le cobalt, on opère de la façon suivante :

2 gr. 50 de minerai sont dissous dans HCl concentré ; on évapore la solution à consistance sirupeuse ; on reprend par l'eau et on sépare le fer et l'alumine par les procédés ordinaires. On ajoute au filtratum provenant de la séparation de ceux-ci, 20 cc. d'une solution saturée d'acétate de soude et 10 cc. d'acide acétique, et on chauffe presque à l'ébullition. On fait passer alors un courant d'hydrogène sulfuré, qu'on prolonge jusqu'à ce que la liqueur soit refroidie ; les sulfures métalliques qui se précipitent sont ceux de cobalt, de nickel et de zinc ; on les recueille sur un filtre ; on les lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; on les sèche, puis on les calcine. Le mélange d'oxydes obtenu est placé dans le vase qui a servi à faire la précipitation et qui contient, sur ses parois, quelques traces de soufre qui n'ont pu être enlevées; on traite par HCl avec quelques gouttes d'AzO^3H; on évapore à sec deux fois la solution obtenue, en additionnant le résidu d'HCl, et les chlorures restant sont dissous dans 5 ou 10 cc. d'eau. Pour enlever quelques traces de fer qui auraient pu échapper à la première précipitation, on traite cette solution par un peu d'oxyde de zinc ; on filtre, et, avec les eaux de lavage, on amène au volume d'environ 50 cc. ; on ajoute 10 à 15 cc d'une solution d'eau oxygénée à 10 vol. et 10 cc. d'une solution de soude caustique pure à 10 p. 100. Le cobalt se précipite sous forme de sesquioxyde, et le nickel à l'état de protoxyde ; on fait bouillir pendant une minute ; on laisse refroidir ; on traite le précipité d'oxydes, dans une fiole bien fermée, par un excès d'iodure de potassium et d'HCl jusqu'à complète décomposition ; puis on titre l'iode mis en liberté avec une solution d'hyposulfite ($I \times 0,46511 = Co$).

H. C.

Dissolution rapide de l'oxyde de fer calciné dans l'acide chlorhydrique. — M. H. BORNTRAGER (*Zeits. f. analy. Chemie*, 1900, p. 774). — L'eau régale ne dissout que lentement et parfois incomplètement l'oxyde de fer calciné en présence de l''alumine. D'après l'auteur, l'attaque est très rapide en présence d'HCl et du bioxyde de manganèse exempt de fer. La production de chlore naissant a pour effet la dissolution très rapide de l'oxyde de fer. L'iode, le brome et l'eau oxygénée agissent comme le chlore.

J. W.

Café torréfié additionné de borax.— M. BERTARELLI (*Giornale di farmacia di Torino*, 1900, p. 338). — Le café torréfié est plongé dans une solution chaude de borax et abandonné ensuite à la dessiccation spontanée. Cette falsification permet au café torréfié de conserver environ 10 p. 100 d'eau. La teneur en cendres étant très peu modifiée, c'est par le dosage de l'eau et l'essai qualitatif des cendres que cette falsification peut être reconnue. L'auteur donne, comme limite, 4 à 4. 5 p. 100 d'eau dans le café torréfié normal.

A. D.

Détermination des cendres de la cochenille commerciale. — M. G. F. MERSON (*Pharmaceutical Journal*, 1900, p. 309). — L'analyse de 31 échantillons de cochenille commerciale a donné, comme pourcentage de cendres, des chiffres variant de 2,4 à 4,36. Dans l'incinération, les dernières particules de charbon brûlent difficilement ; le mélange de la cochenille pulvérisée avec un poids connu de silice facilite la combustion totale. L'auteur indique 25 p. 100 de cendres comme maximum.

A. D.

Dosage et séparation des méthylamines et de l'ammoniaque. — M. BRESLER (*D. deutsche Zucker*. 1900, n°s 42 et 43, pages 1593 et 1627). — Après avoir montré que la triméthylamine, qu'on rencontre dans les produits de la distillation sèche des vinasses et résidus de désucrage des mélasses de betteraves, provient de la bétaïne et de la choline, l'auteur indique le moyen de doser, dans ces produits de distillation, les amines mono-,di-et triméthylées, ainsi que l'ammoniaque.

Le mélange basique est dissous dans l'eau et distillé avec de la potasse ; on recueille les produits de la distillation dans HCl dilué ; la solution chlorhydrique est évaporée à siccité, et, après dessiccation à l'étuve,épuisée dans un appareil de Soxhlet par le chloroforme pur. Les chlorhydrates d'ammoniaque et de mono-

méthylamine restent insolubles. L'extrait chloroformique, qui contient les chlorhydrates de di-et triméthylamine, est distillé au bain-marie, et le résidu, desséché à l'étuve, est repris par l'alcool, traité par le chlorure de platine et traité comme pour le dosage du potassium. Le chloroplatinate de diméthylamine reste insoluble dans l'alcool, tandis que le sel platinique de la triméthylamine est dissous. On peut peser directement le chloroplatinate de diméthylamine, mais il est préférable de ne peser que le platine métallique après séparation de celui-ci par le formiate de sodium.

On distille avec de la potasse le résidu de l'extraction chloroformique ; on soustrait du résultat la diméthylamine déja dosée et on obtient la triméthylamine.

Le résidu insoluble dans le chloroforme, composé des chlorhydrates d'ammoniaque et de monométhylamine, est desséché pour chasser le chloroforme, dissous dans l'eau et distillé avec de la potasse ; on recueille les produits de la distillation dans SO^4H^2 étendu ; la solution sulfurique est neutralisée exactement par la potasse, puis évaporée à siccité, et le résidu est traité par l'alcool absolu chaud, puis lavé avec ce dissolvant, jusqu'à ce que les liquides de lavage ne laissent plus de résidu par évaporation.

La solution alcoolique, distillée avec la potasse, donne la teneur en monométhylamine ; le résidu insoluble, traité de la même manière, donne la richesse en ammoniaque.

On peut aussi opérer l'analyse indirecte pour le dosage de l'ammoniaque et de la méthylamine. On reprend par l'eau le résidu insoluble dans le chloroforme ; on évapore dans une capsule tarée ; on sèche et on pèse le résidu ; on dose le chlore dans celui-ci, et, au moyen de ces deux données, on peut calculer les quantités respectives des deux chlorhydrates.

E. S.

Préparation du xanthate de potasse pour le dosage du nickel. — M. E. D. CAMPBELL (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1900, p. 307). — L'auteur a publié en 1895, en collaboration avec M. H. Andrews, une méthode pour le dosage du nickel dans les aciers au nickel. Il a obtenu des résultats satisfaisants, lorsque le xanthate de potasse qui servait à cette détermination était préparé d'une manière parfaite. La préparation de ce corps est la suivante : une quantité pesée de potasse caustique est traitée par l'alcool absolu (2 cc. 5 par gr. de potasse) dans une fiole fermée au moyen d'un bouchon de liège ; on laisse digérer à froid, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce que la solution soit complète. La solution alcoolique est placée dans un bain d'eau glacée, et on y ajoute graduellement, en agitant continuellement, du sulfure de carbone bien pur, de façon que la proportion de celui-ci soit de 1 cc. par gramme de potasse employée. Le

liquide est laissé dans le bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température se soit élevée graduellement à 10 degrés. Le précipité de xanthate est filtré, lavé, une fois avec de l'alcool et deux fois avec de l'éther, puis séché à 100 degrés.

H. C.

Essai de la glycérine commerciale. — M. H. STRUVE (*The Analyst,* 1900, p. 214). — L'auteur est arrivé aux conclusions suivantes, après avoir fait un grand nombre d'essais sur la glycérine :

1° La glycérine la plus pure que l'on rencontre dans le commerce contient de 6,02 à 8 p. 100 d'eau ;

2° Les glycérines commerciales ne perdent pas complètement leur eau d'hydration lorsqu'on les dessèche dans le vide; elles en retiennent toujours 1,52 p. 100 ;

3° La glycérine anhydre est fortement hygroscopique et absorbe, lorsqu'on l'expose à l'air, jusqu'à 17,46 p. 100 d'eau ;

4° Quelques traces de glycérine sont volatilisées dans un courant de vapeur d'eau. Dans une expérience, l'auteur a eu, dans ces conditions, une perte de glycérine d'environ 0,379 p. 100.

H. C.

Séparation des alcaloïdes et glucosides toxiques. — M. KIPPENBERGER (*Zeits. f. analyt. Chemie,* 1900, p. 290). — La méthode de M. Kippenberger diffère de celles de Stas-Otto et de Dragendorff, mais sa simplicité et son exactitude permettent à l'auteur de la recommander pour les recherches pharmaceutiques ou toxicologiques.

La solution aqueuse renfermant l'alcaloïde ne doit contenir que peu de substances salines, mais elle doit renfermer au moins 1 p. 100 de SO^4H^2 (pas d'HCl) ; ces conditions sont indispensables pour que les alcaloïdes passent dans les véhicules d'une façon régulière.

Si la solution renferme une grande quantité de sels, on les sépare en l'évaporant à siccité ; on fait ensuite digérer le résidu dans l'alcool acidulé ; la solution alcoolique est évaporée à son tour et on reprend le résidu par l'eau.

La solution aqueuse est acidifiée et chauffée légèrement à 30 degrés; on laisse refroidir, et l'on agite deux fois avec de l'éther de pétrole ; pour chasser les dernières traces d'éther de pétrole, qui troubleraient la suite des opérations, on chauffe la liqueur au bain-marie. La solution d'éther de pétrole renferme éventuellement : *matières grasses,* traces de *vératroïdine* et de *jervine, bases xanthiques* en petites quantités.

La liqueur acide est agitée avec du chloroforme, qui sépare les substances suivantes : *colchicine, digitaline, picrotoxine, cantharidine, papavérine, aconitine, narcotine, jervine, spermine, caféine,*

en outre de petites quantités de *delphinine*, *brucine*, *émétine* et *thébaïne* et des traces de *narcéine*, *strychnine*, *vératrine* et *cocaïne*.

La liqueur acide est alors recueillie dans l'entonnoir à séparation et alcalinisée à l'aide de la lessive de soude ou de potasse ; l'alcalinité doit être faible, mais néanmoins appréciable ; on extrait à nouveau par le chloroforme, qui sépare : *spartéine*, *conicine*, *nicotine*, *atropine*, *codéine*, *pelletiérine* (punicine), *émétine*, *brucine*, *strychnine*, *vératrine*, *delphinine*, *pilocarpine*, *apomorphine*, *hyoscyamine*, *daturine*, *scopolamine*, et les traces encore existantes de *narcotine*, *papavérine*, *aconitine* et *caféine* précédemment séparées.

La liqueur alcaline est alors additionnée d'une solution concentrée de *bicarbonate alcalin*, qui transforme l'alcali libre en carbonate neutre ou en sesquicarbonate ; on ajoute alors, à 100 cc. de liqueur (si le volume en est plus grand, on l'évapore), 35 gr. de chlorure de sodium, et l'on agite avec du chloroforme additionné de 10 p. 100 d'alcool en volume. Comme ce véhicule composé peut dissoudre des traces de chlorure de sodium, il est indispensable, dans le cas d'un isolement quantitatif de l'alcaloïde, d'évaporer et de reprendre le résidu par l'alcool absolu ; l'addition du chlorure de sodium a pour but d'empêcher la dissociation du véhicule composé sous l'influence de l'eau.

Dans le chloroforme alcoolique, passent : *morphine*, *narcéine* et *strophantine*.

La morphine et la narcéine sont séparées de la strophantine, qui est un glucoside, par la solution d'iodure de potassium ioduré ; les deux alcaloïdes forment des periodures insolubles dans l'eau, tandis que la strophantine reste en solution.

L'isolement quantitatif des différents poisons peut être obtenu par évaporation des liqueurs en présence du sable et épuisement du résidu pulvérulent par l'alcool absolu.

L'identification de chaque alcaloïde, dans les différents groupes séparés par cette méthode, se fait ensuite au moyen des réactions connues.

C. F.

Recherche toxicologique des principes actifs de la digitale. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1900, p. 597). — Il est démontré par de récentes observations que la digitale, conservée à l'abri de l'humidité, ne perd rien de ses principes actifs, même au bout de trois ans.

La digitoxine, principe vénéneux, existe en aussi grande quantité dans la digitale cultivée que dans la digitale sauvage (Van Itallie).

La digitale renferme quatre glucosides : *digitoxine*, *digitonine*, *digitaline*, *digitaléine* (Schmiedeberg). La digitoxine, traitée par les acides en solution alcoolique, se dédouble en *digitoxigénine* et en un sucre spécial, le *digitose* (Kiliani) :

$$\underset{\text{digitoxine}}{C^{34}H^{54}O^{11}} = \underset{\text{digitoxigénine}}{C^{22}H^{30}O^{3}} + \underset{\text{digitose}}{2\,C^{6}H^{12}O^{4}}$$

Dans les mêmes conditions, la digitaline donne de la *digitaligénine*, du *dextrose* et un sucre particulier, le *digitalose*.

$$\underset{\text{digitaline}}{C^{29}H^{46}O^{12}} + H^{2}O = \underset{\text{digitaligénine}}{C^{16}H^{22}O^{2}} + \underset{\text{dextrose}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{digitalose}}{C^{7}H^{14}O^{5}}$$

Enfin, la digitonine donne de la *digitogénine*, du dextrose et du galactose.

$$\underset{\text{digitonine}}{C^{27}H^{46}O^{14}} + H^{2}O = \underset{\text{digitogénine}}{C^{15}H^{24}O^{3}} + \underset{\text{dextrose}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{galactose}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

La digitoxine, dissoute dans 2 à 3 cc. d'une solution à 1/500 de chlorure ferrique dans l'acide acétique glacial, donne, par l'acide sulfurique concentré, à la zone de contact, une coloration rouge brun intense, passant au bleu d'azur.

La digitonine donne, par ce même réactif, une zône rouge feu ; la digitaline une zône rose.

La digitaline donne, avec l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge brun, qu'une trace de bromure fait passer au rouge cerise (Keller). Kiliani emploie une solution obtenue avec 100 cc. de $SO^{4}H^{2}$ et 1 cc. d'une solution de sulfate ferrique à 5 p. 100.

La digitaline donne une coloration jaune d'or, passant au rouge, puis au rouge violet.

La digitoxine se colore en rouge-brun sale, puis noir, avec fluorescence.

La digitonine ne donne pas de réactions.

Vitali indique longuement la méthode d'extraction des principes actifs et conclut en disant que c'est surtout la digitoxine dont on peut démontrer la présence dans un cas d'empoisonnement par la digitale. A. D.

Réaction caractéristique de l'apiol. — M. JORISSEN (*Journal de pharmacie de Liège* d'octobre 1900). — On trouve dans le commerce des apiols présentant des caractères différents, sans qu'on soit, pour cela, autorisé à considérer les uns ou les autres comme n'étant pas des produits authentiques ; les différences qu'ils présentent tiennent vraisemblablement à ce qu'ils ont été obtenus par des procédés différents.

Quant aux caractères indiqués par la Pharmacopée belge, ils sont insuffisants pour identifier un apiol.

M. Jorissen a trouvé une réaction qui s'applique à tous les apiols qu'il a pu se procurer.

Il prend 2 ou 3 gouttes d'apiol, qu'il dissout dans 5 cc. environ d'alcool ; il ajoute de l'eau de chlore, jusqu'à ce que le

liquide se trouble, puis quelques gouttes d'ammoniaque; le mélange prend alors une coloration rouge-brique fugace.

Cette coloration, très intense avec les produits purs, est plus faible avec les produits falsifiés ; elle est nulle avec les essences dites abortives.

Nouvelle méthode pour le dosage de la matière grasse du lait. — M. BONNEMA (*Chem. Zeit.*, 1899, p. 541). — Les méthodes ordinaires de Soxhlet et de Gerber, pour le dosage de la matière grasse du lait, nécessitent, d'une part, des appareils fort coûteux et demandent, d'autre part, beaucoup de temps.

L'auteur a trouvé une nouvelle méthode, qui consiste à mettre la matière grasse en liberté au moyen d'une lessive de potasse, à la reprendre par l'éther, puis à séparer l'éther par la méthode recommandée par Rusting pour le dosage des alcaloïdes, en se servant de la gomme adragante.

A l'aide d'une pipette, on introduit, dans un petit flacon de 100 cc., 10 cc. de lait, puis 1 cc. de lessive de potasse (20 gr. potasse caustique dans 100 cc.) ; on agite et on ajoute 25 cc. d'éther ; on agite fortement pendant cinq minutes ; puis on met le verre à refroidir dans l'eau froide et on ajoute 2 gr. de gomme adragante ; celle-ci absorbe l'eau et se rassemble, tandis que l'éther reste clair et peut être décanté ; à l'aide d'une pipette, on en prélève 10 cc., qu'on met dans une petite capsule tarée ; on évapore l'éther et on sèche jusqu'à poids constant ; la quantité de graisse obtenue est celle que contiennent 4 cc. de lait ; la teneur pour 100 est obtenue en multiplant par 25 et en divisant par le poids spécifique. Les résultats ont été les mêmes que ceux obtenus par la méthode Gerber. C. F.

Dosage de l'essence de moutarde dans les graines de moutarde, dans le papier sinapisé et dans l'huile de moutarde. — M. C. DIETERICH (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1900, p. 293). — Le procédé qui donne les meilleurs résultats est le suivant : triturer, dans un mortier, 5 gr. de graines et les introduire avec 100 cc. d'eau dans un ballon de 200 cc. bien bouché. Après un contact de 2 heures, à la température de 20 à 25 degrés, ajouter 10 gr. d'alcool et distiller, en recueillant le produit de la distillation dans un petit matras contenant 30 cc. d'ammoniaque ; ce récipient doit être mis en communication avec un flacon contenant de l'ammoniaque pour retenir les quelques vapeurs qui auraient échappé à la condensation.

On lave à l'eau le tube du réfrigérant ; on mélange l'eau de lavage au contenu des récipients ; on chauffe légèrement, en ajoutant un excès de solution d'azotate d'argent ; on chauffe au bain-

marie, pour rassembler le sulfure d'argent; on lave le précipité ; on sèche et on calcine dans un creuset de porcelaine. Le poids d'argent obtenu, multiplié par 0,4938, donne la quantité d'essence contenue dans la substance employée. Le coefficient est calculé sur une teneur de 30 pour 100 de soufre dans l'essence de moutarde.

Le papier sinapisé est analysé de la même façon, en râclant la couche de moutarde, la pulvérisant et continuant comme ci-dessus.

Quant à l'huile de moutarde, il suffit de traiter la prise d'essai par l'alcool et le nitrate d'argent.

Cette méthode donne de meilleurs résultats que celle de Grutzner ou de Gadamer.

Grutzner dose l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'essence, ce qui donne des résultats trop faibles. Gadamer opère comme Dieterich, mais il reçoit le produit de la distillation dans une solution titrée d'azotate d'argent et dose par différence.

Les semences de moutarde renferment environ 0.70 p. 100 d'essence. On doit y doser encore l'huile fixe par lavage à l'éther de pétrole.

A. D.

Recherche de la vanilline dans le vinaigre de vin. — M. A. STOCKY (*The Analyst*, 1900, p. 233.) — L'auteur ayant eu à examiner un vinaigre de vin dans lequel il soupçonnait la présence de la vanilline, recommande le procédé suivant, qui lui a permis de retrouver ce composé :

Une certaine quantité du vinaigre a été évaporée avec du carbonate de chaux, et le résidu de l'évaporation a été traité par l'éther ; ce dissolvant a été évaporé au bain-marie. Le résidu obtenu a été ensuite recristallisé dans l'alcool et identifié par les essais suivants :

1° Production d'un miroir métallique avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal ;

2° Production de phloroglucine-vanilline par l'addition de phloroglucine à la solution chlorhydrique du résidu cristallisé.

H. C.

Modification au procédé de Ritthausen pour le dosage de l'albumine. — M. F. BARNSTEIN (*Die Landwirts. Versuchs-Stationen* 1900, t. LIV, f. V et VI, p. 327). — Dans le procédé de Ritthausen, on mélange la solution à analyser avec une quantité connue d'une solution de sulfate de cuivre et on neutralise ensuite exactement avec une lessive de soude ; cette neutralisation est souvent difficile, quand on a affaire à des liquides très colorés. Barnstein prépare deux solutions titrées, l'une de sulfate de cuivre, contenant 60 gr. de sel cristallisé par litre, l'autre de soude caustique à 12,5 p. 1000. Lorsqu'on mélange ces deux solutions à

volumes égaux, le liquide clair, séparé du précipité d'oxyde de cuivre, contient encore une trace de sel de cuivre. 1 à 2 gr. du produit à essayer sont portés à l'ébullition avec 50 cc. d'eau, additionnés de 25 cc. de la solution cuivrique, puis de 25 de la lessive caustique; on laisse déposer ; on décante sur un filtre et on lave à l'eau chaude, jusqu'à complète élimination du cuivre. On dose l'azote dans le précipité d'après la méthode de Kjeldahl. Le précipité obtenu par le mélange des quantités de solutions indiquées contient 0 gr. 38 de $Cu(OH)^2$. Ce système de précipitation des albuminoïdes est plus sûr que le procédé original de Stutzer, car la réaction a lieu entre des corps dissous, au lieu d'avoir lieu entre une solution et un précipité. Même avec le procédé de M. Barnstein, les peptones ne sont pas complètement précipitées.

E. S.

Safran falsifié par le tartrate borico-potassique. — M. DAELS (*Journal de pharmacie d'Anvers* de novembre 1900). — M Daels a eu l'occasion d'examiner un safran falsifié au moyen du tartrate borico-potassique ; ce safran présentait tous les caractères physiques et organoleptiques d'un produit de bonne qualité ; immergés dans l'eau tiède, les filaments se gonflaient lentement, coloraient l'eau et ne donnaient lieu à aucun dépôt ; la liqueur avait une réaction acide et produisait, dans l'eau de chaux, un précipité que quelques gouttes d'acide acétique dilué faisaient disparaître.

Par la dessiccation à l'étuve à 100 degrés, le safran en question perdait 13 p. 100 d'humidité ; les cendres totales atteignaient le chiffre de 26 p. 100, alors que le chiffre normal est de 4 à 7 p. 100 ; ces cendres étaient grisâtres, fusibles, alcalines, et faisaient effervescence avec les acides.

Les cendres insolubles dans l'eau étaient de 0,75 p. 100 (chiffre normal).

L'analyse chimique a démontré l'absence de la baryte et la présence d'une forte proportion de potasse et d'acide borique.

Ce safran avait été vraisembablemeut imbibé par une solution aqueuse concentrée de tartrate borico-potassiqne et séché à basse température. D'ailleurs, M. Daels a préparé un safran semblable à celui qu'il avait rencontré en arrosant du safran avec une solution de tartrate borico-potassique ; le produit qu'il a ainsi obtenu contenait 14 p. 100 de sel étranger et ressemblait au safran falsifié.

Dosage de l'acide oxalique dans l'urine. — M. E. SALKOWSKI (*The Analyst*, 1900, p. 238). — L'auteur emploie le procédé suivant pour la recherche de l'acide oxalique dans l'urine : 50 cc. d'urine, non filtrée, sont concentrés au tiers de leur vo-

lume, puis refroidis, acidifiés par 20 cc. d'HCl de densité 1,12 et agités trois fois avec 200 cc. d'un mélange de 9 ou 10 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool. Les liquides d'extraction sont réunis, filtrés sur un filtre en papier bien sec, puis distillés. Le résidu est traité par 10 à 15 cc. d'eau ; puis la solution est chauffée au bain-marie dans une capsule, jusqu'à ce qu'elle devienne limpide et qu'il se dépose une matière résinoïde. On filtre, et la partie insoluble est lavée une ou deux fois avec une petite quantité d'eau ; le filtratum est rendu très légèrement alcalin avec de l'ammoniaque ; on y ajoute alors 1 à 2 cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de calcium, puis, finalement, un excès d'acide acétique. Après un repos d'environ vingt-quatre heures, le précipité d'oxalate de chaux est recueilli sur un filtre ; on le lave ; on le sèche et on le calcine ; de la chaux obtenue, on détermine la proportion d'acide oxalique.

Lorsqu'on évapore l'urine trop longtemps, l'acide oxalique se transforme en un composé qui n'est plus capable d'être enlevé par le mélange éthéro-alcoolique, mais la présence d'HCl transforme ce composé, qui est de l'acide oxalurique, en acide oxalique ; si cependant celui-ci existait dans l'urine pendant l'évaporation de celle-ci en présence d'HCl, il serait transformé en acide oxalique et dosé comme tel.

H. C.

Essai de la cire du Japon. — MM. GEITEL et VAN DER VANT (*The Analyst*, 1900, p. 214). — Les auteurs ont trouvé d'assez grandes variations dans les constantes habituelles de la cire du Japon sur quatre échantillons qu'ils ont examinés. L'acidité variait entre 21.7 et 32.6 ; l'indice de saponification était compris entre 217.5 et 237.5 ; l'indice d'iode variait de 8.3 à 8.5, et la proportion de substance non saponifiable s'élevait à 1.48 et 1.63 p. 100. Dans deux échantillons, ils ont trouvé 90.62 et 90.66 p. 100 d'acides gras insolubles, 4.66 et 5.96 p. 100 d'acides gras solubles.

Les acides gras solubles avaient la consistance de l'axonge ; leur acidité était de 345.2 ; leur poids moléculaire était 162. D'après les auteurs, ils sont constitués par des mélanges provenant de l'action des agents oxydants employés au blanchiment de la cire.

Les acides gras insolubles avaient comme acidité de 212.2 à 215.7, et, comme indice d'iode, 10.6. Par précipitations fractionnées au moyen de l'acétate de magnésie, les auteurs ont pu séparer de l'acide palmitique, de l'acide oléique et une matière grasse acide d'un point de fusion égal à 117 degrés, à laquelle ils ont donné le nom d'acide japanique.

Cet acide, purifié par cristallisation dans l'alcool et le chloroforme, fondait entre 117 degrés 7 et 117 degrés 9. Il est saturé et

ne contient aucun groupe hydroxyle. Il peut être chauffé sans perte de poids entre 115 et 120 degrés. Son équivalent moléculaire, déterminé par titration, est égal à 186.2 et, par la méthode des points d'ébullition, il est de 365. Les auteurs concluent que cet acide gras appartient au groupe de l'acide succinique et a pour formule $C^{20}H^{40}(COOH)^2$.

En purifiant la cire du Japon par cristallisation dans la benzine chaude, ils ont obtenu une substance dont le point de fusion était compris entre 43 et 45 degrés et dont l'indice d'éthérification était de 252.6. Comme un glycéride qui contient une molécule d'acide japanique et une molécule d'acide palmitique a un indice d'éthérification égal à 253.4, les auteurs pensent qu'il est très probable que l'acide contenu dans la cire du Japon s'y trouve à l'état de glycéride complexe. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Microbes et distillerie, par Lucien Levy. — 1 vol. de 323 pages, de la Bibliothèque technologique (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). — Ce volume est divisé en deux parties : dans la première, l'auteur fait une étude systématique des divers micro-organismes qui jouent un rôle dans les fermentations pouvant intéresser la distillerie. La seconde partie est relative aux applications de la microbiologie à la distillerie.

Dans la première partie, c'est naturellement l'étude des levures qui occupe la place la plus importante. L'auteur étudie successivement la reproduction de la levure, sa respiration, son alimentation, l'action de la chaleur et de l'électricité, les produits de la fermentation, la vitesse de la fermentation, le pouvoir ferment de la levure. Il décrit ensuite les principales espèces de levures.

A côté des levures, M. Lévy a étudié les moisissures et les bactéries qui sont susceptibles d'intéresser le distillateur.

De nombreuses figures permettent de se rendre compte de la forme qu'affectent ces divers organismes.

Dans la seconde partie, l'auteur passe aux applications de la microbiologie à la distillerie et il montre successivement l'intervention des moisissures, des levures et des bactéries.

Les moisissures, nuisibles quand elles se développent d'une manière parasitaire, peuvent recevoir des applications ; elles agissent sur l'amidon par les diastases qu'elles secrètent et elles peuvent produire des fermentations. On connaît l'application de l'amylomyces faite par MM. Boidin et Colette à la distillerie.

Le chapitre relatif aux levures est nécessairement le plus important. M. Lévy indique les caractères des levures, la préparation des levures pures, la manière d'effectuer les levains. Toutes les parties de la fermentation sont traitées d'une manière très complète.

Cet ouvrage, dans lequel M. Lévy a fait preuve d'une grande compétence, sera très bien accueilli de tous ceux qui s'occupent des questions de distillerie.

Les huiles essentielles, par LIOTARD. — 1 vol. de 94 pages (Maloine, éditeur, 23, rue de l'Ecole de Médecine); prix : 2 fr. — En écrivant ce petit volume, M. Liotard a eu pour but de donner un guide pratique aux parfumeurs, droguistes, pharmaciens, qui veulent se rendre compte de la valeur des essences qu'ils achètent ou qu'ils emploient. Il indique les caractères auxquels on peut reconnaître la nature des essences et les réactions colorées qui permettent de déceler les falsifications dont elles sont l'objet.

Ce travail, rédigé d'une manière claire et concise, rendra certainement des services.

Traité d'analyse chimique qualitative, par le Dr BIAIS. — 1 vol. de 172 pages (Société d'éditions scientifiques 4, rue Antoine Dubois, Paris); prix : 3 fr. — Ce traité d'analyse qualitative est intermédiaire entre les petits précis d'analyse, qui ne traitent souvent que le cas de solutions salines simples, et les gros traités trop complexes, employant des procédés trop longs pour permettre à l'étudiant de faire une bonne analyse d'un mélange comprenant, en général, deux bases et deux acides, en 2 heures 1/2 à 3 heures au plus, temps dont il dispose, soit pour une séance de travaux pratiques, soit pour un examen.

Ce livre, écrit pour donner aux étudiants des procédés simples et rapides, répond bien à son but : il conduit l'étudiant par la main au milieu des difficultés de l'analyse qualitative et lui facilite cette étude délicate.

Analyse des gaz, par M.E. POZZI-ESCOT, 1 vol. de 200 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier Villars et Masson, éditeurs) ; prix 2 fr. 50. L'ouvrage que vient de publier M. Pozzi-Escot est essentiellement pratique; il traite successivement, dans les différents chapitres : des prises d'essai, prélèvement des échantillons suivant les conditions de milieu, transport et conservation des gaz (Chap. I) ; appareils, mesures et manipulations (Chap. II) ; les réactifs en usage (Chap. III) ; monographie des différents corps gazeux (Chap. IV) ; recherche qualitative de la nature d'un gaz (Chap. V) ; analyse qualitative et quantitative des mélanges gazeux (Chap. VI) ; appareils spéciaux (Chap. VII). L'ouvrage se termine par un court chapitre sur la détermination du pouvoir calorifique des gaz.

Ce livre est fort bien fait et ne peut qu'être recommandé aux praticiens et à tous ceux qui, de près ou de loin, s'intéressent à la chimie analytique.

Tableaux synoptiques pour l'analyse du lait, du beurre et du fromage, par P. GOUPIL, pharmacien de 1re classe: 1 vol. in-16 carré de 80 pages, avec figures, cartonné. (J.-B. Baillière, éditeur, 19, rue Hautefeuille). Prix : 1 fr. 50.

Après les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des urines* de M. Drevet, les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des engrais* et les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des vins*, viennent de paraître les *Tableaux synoptiques pour l'analyse du lait, du beurre et du fromage* de M. Goupil. Voici un aperçu des matières traitées dans ce dernier volume:

Lait : Généralités. Dosages et recherches. Eléments normaux et caractères à déterminer. Caractères organoleptiques. Densité. Crème. Extrait sec à 100 degrés. Cendres. Beurre. Caséine. Lactose.

Falsifications et altérations. Mouillage. Acide borique. Borax. Acide salicylique. Bicarbonate de soude. Dextrine. Amidon. Examen microscopique. Lait normal et altérations. Falsifications.

Beurre : Caractères normaux à déterminer. Humidité. Matières insolubles dans l'éther. Cendres. Matières grasses. Eléments anormaux et falsifications. Matières grasses et étrangères. Chlorure de sodium. Acide borique. Borax. Acide salicylique. Bicarbonate de soude. Matières colorantes.

Fromage : Caractères normaux à déterminer. Humidité. Cendres. Chlorure de sodium. Matière grasse. Acidité. Falsifications.

Annuaire du bureau des longitudes pour 1901 (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins). Prix : 1 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. A. Cornu sur le transport électrique de la force; celle de M. H. Poincaré sur le projet de revision de l'arc du méridien de Quito, et, enfin, la notice historique sur l'établissement du système métrique, par M. Bassot.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Décret relatif à la nomination des chimistes des douanes et des contributions indirectes. — Nous publions le décret suivant, relatif à la nomination des chimistes attachés au Laboratoire des douanes et des contributions indirectes :

Le Président de la République française,

Vu le décret du 16 juillet 1897, qui a réuni en un seul service les Laboratoires des douanes et des contributions indirectes ;

Sur le rapport du Ministre des finances,

Décrète :

Art. 1er. — L'article 3 du décret du 16 juillet 1897 est modifié ainsi qu'il suit :

Le chef du service des Laboratoires est nommé par décret du Président de la République, sur la proposition du Ministre des finances.

Les chimistes en chef, chimistes et chimistes stagiaires sont nommés par arrêtés ministériels, sur la proposition du chef du service des Laboratoires.

Sont nommés par le chef du service des Laboratoires, sous le contrôle du Ministre des finances, les titulaires des emplois inférieurs à ceux ci-dessus désignés.

Art. 2. — Le ministre des finances est chargé de l'exécution du présent décret.

Fait à Paris, le 7 décembre 1900.

Emile Loubet.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 28 juillet au 24 août 1900 (1).

302.618. — 31 juillet 1900. — **Brochet et Ranson.** — Procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée.

302.650. — 31 juillet 1900. — **Alder.** — Procédé de préparation des cyanures alcalins.

302.838. — 7 août 1900. — **Howatson.** — Dispositif pour la production industrielle du peroxyde de chlore.

303.046. — 14 août 1900. — **Hall.** — Procédé pour obtenir l'alumine pure de la bauxite.

303.250. — 24 août 1900. — **Fell.** — Perfectionnements dans la fabrication de l'oxyde de plomb.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux d'adresser nos félicitations à MM. Lindet, professeur à l'Institut national agronomique de Paris, et Carnot (Adolphe), directeur de l'Ecole des mines, qui viennent d'être promus au grade de *Commandeur du Mérite agricole*; ainsi qu'à MM. Nay de Mézences, chimiste-conseil, à Paris, et Javet, chimiste au laboratoire central du Ministère des finances, à Paris, membres du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, qui viennent d'être nommés *Chevaliers du Mérite agricole.*

ERRATUM

Dans le numéro de décembre, page 441, 2e paragraphe, 3e ligne, lire 0 gr. 1 de strychnine au lieu de 0 gr. 81.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE 27 ans, diplômé, parlant plusieurs langues, actuellement chef de fabrication et du personnel dans une usine des environs de Paris (300 ouvriers), cherche emploi similaire ou autre présentant de l'avenir. S'associerait dans affaire sérieuse. — S'adresser à M. Ferdinand Jean, chimiste, 17, faubourg Saint-Denis, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche de l'acide cinnamique en présence de l'acide benzoïque

par M. A. Jorissen.

Ebelmen (1), dans le cours de ses recherches sur les composés de l'uranium, remarqua que, si l'on expose à la lumière une solution d'oxalate d'uranium, le liquide se trouble peu à peu et abandonne, après un certain temps, un précipité brun violacé.

Niepce de St-Victor et Lucien Corvisart (2) signalèrent ensuite, dans le même ordre d'idées, l'un des phénomènes les plus intéressants de la photochimie. Ayant exposé à l'action de la lumière un mélange d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 4 p. 100 avec une solution de nitrate d'uranium, ces savants observèrent que, pour ainsi dire instantanément, la décomposition de l'acide oxalique commence et s'accompagne d'un dégagement de gaz, parmi lesquels se trouve l'acide carbonique.

Il importe de noter que, d'après ces auteurs, l'intervention de la lumière est nécessaire pour que la décomposition s'effectue, car, à l'obscurité, même sous l'influence d'une élévation de température, le dégagement de gaz ne se produit pas.

La réaction se manifeste, au contraire, quand on expose le mélange à l'action de la lumière à zéro degré, et le nitrate d'uranium peut être remplacé par l'oxyde.

W. Seekamp (3) reprit l'étude de ce phénomène et, depuis lors, diverses observations concernant l'action simultanée des sels d'uranium et de la lumière solaire sur les produits organiques ont été publiées.

Parmi les composés organiques sensibles à l'action de la lumière solaire, en présence des sels d'uranium, il faut citer spécialement l'acide cinnamique.

Comme on le sait, cet acide accompagne l'acide benzoïque dans certaines sortes de benjoin, et il se trouve parfois en quantités plus ou moins notables dans l'acide benzoïque officinal.

Pour constater la présence de l'acide cinnamique dans l'acide

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3me série, T. V, p. 189.
(2) *Comptes rendus* du 5 septembre 1860, et *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXIII, p. 112.
(3) *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXII, p. 113.

benzoïque, on soumet le mélange à l'action d'un oxydant convenablement choisi, lequel provoque la transformation de l'acide cinnamique en benzaldéhyde d'après l'équation suivante :

$$C^9H^8O^2 + 4O = 2CO^2 + H^2O + C^7H^6O.$$

Pratiquement, on dissout 0 gr. 1 du produit à examiner dans 5 cc. d'eau bouillante; on ajoute 0 gr. 1 de permanganate potassique; on bouche le récipient et on laisse en contact pendant quelque temps. En présence de l'acide cinnamique, le permanganate provoque la formation de benzaldéhyde, aisément reconnaissable à l'odeur que dégage le liquide.

Or, lorsqu'on met de l'acide cinnamique en suspension dans une solution aqueuse d'acétate ou de nitrate d'uranium et qu'on expose le mélange à la lumière, on remarque que bientôt le liquide dégage l'odeur de la benzaldéhyde. Comme on le conçoit, dans les mêmes conditions, l'acide benzoïque exempt d'acide cinnamique ne donne pas de benzaldéhyde.

Il importe de noter que l'oxydation de l'acide cinnamique par des sels d'uranium (nitrate et acétate) ne se produit pas à l'abri de la lumière. Si l'on opère au moyen de l'acétate d'uranium et si l'on expose le mélange renfermant l'acide cinnamique à la radiation solaire directe, l'oxydation s'effectue au bout de quelques minutes, et l'on observe que le liquide abandonne un dépôt brunâtre (oxyde uraneux?)

Quand l'acide benzoïque à examiner renferme une quantité tant soit peu notable d'acide cinnamique, il est aisé de déceler ce dernier en procédant comme suit : on met en suspension dans quelques cc. d'une solution aqueuse d'acétate d'uranium à 5 p. 100 environ, quelques décigrammes du produit suspect; on introduit le tout dans un petit matras, qu'on bouche ensuite, et l'on expose le matras à la lumière. Les phénomènes mentionnés plus haut se manifestent rapidement.

Lorsqu'il s'agit de déceler de faibles quantités d'acide cinnamique, on opère de préférence de la façon suivante : on chauffe à l'ébullition 10 cc. d'eau distillée et 1 gramme d'acide benzoïque environ; on refroidit le liquide et on filtre. Pour augmenter le volume du liquide recueilli, on exerce une légère pression sur l'acide benzoïque restant sur le filtre; on introduit alors le liquide dans un petit matras en verre avec 4 cc. d'une solution aqueuse d'acétate d'uranium à 5 p. 100 environ, et, après avoir bouché le récipient, on l'expose à l'action de la lumière (de préférence à la radiation solaire directe). La benzaldéhyde se forme peu à peu et est aisément décelable à son odeur. J'ai cons-

taté qu'en opérant de la sorte, on peut déceler l'existence d'une partie d'acide cinnamique dans 100 parties d'acide benzoïque.

Il s'agit donc ici d'une méthode sensible, mais je tiens à déclarer qu'en raison des circonstances spéciales dans lesquelles la réaction s'effectue, je ne conseille nullement de la substituer à la méthode classique. En décrivant les expériences dont il est question plus haut, j'ai cru qu'il serait intéressant de signaler une application de la photochimie à l'analyse des médicaments.

Sur un procédé d'analyse permettant de doser la dextrose et la dextrine dans les glucoses commerciaux.

Par M. L. Lindet.

J'ai eu dernièrement l'occasion, à propos de la publication, dans le second supplément du *Dictionnaire* de Wurtz, de l'article *Glucose*, de rechercher des chiffres d'analyse donnant les quantités relatives de dextrose et de dextrine contenues dans les glucoses commerciaux, c'est-à-dire dans le *glucose massé* et dans le *sirop cristal ;* n'ayant pu trouver ces documents, j'ai dû les établir moi-même, et, considérant comme imparfaits les procédés en usage, j'ai été amené à employer une méthode qui peut être appliquée dans un certain nombre de cas.

On peut, pour doser la dextrose en présence de la dextrine, prendre la rotation du mélange des corps dissous, soustraire de celle-ci la rotation que donnerait la dextrose dosée à la liqueur de Fehling et calculer le poids de dextrine d'après la rotation restante, en supposant à la dextrine un pouvoir rotatoire déterminé.

Mais, le procédé de dosage volumétrique du glucose laisse toujours une certaine incertitude et est insuffisant pour une étude scientifique ; il est spécialement défectueux quand il est exécuté en présence de la dextrine, et on ne doit s'en servir que si l'on n'en a pas d'autre à sa disposition. Il convient, enfin, de faire remarquer que ce procédé suppose que la dextrine n'a aucun pouvoir réducteur, ce qui est contesté encore aujourd'hui.

On peut également faire deux dosages de glucose par la liqueur de cuivre, avant et après inversion de la dextrine. En dehors des inconvénients signalés plus haut, on ne saurait préconiser ce procédé : l'hydrolyse complète de la dextrine est longue à obtenir, et l'on risque, en la prolongeant, de colorer les produits sucrés par la chaleur. La méthode que j'ai employée repose sur une analyse élémentaire du produit, c'est-à-dire sur un

dosage de carbone, et sur la rotation que le produit dissous imprime à la lumière polarisée.

L'exactitude du dosage de carbone ne saurait être mise en doute ; la seule incertitude est relative au choix d'un pouvoir rotatoire exact de la dextrine, celle du dextrose (52°5) étant incontestable. Les récents travaux de Lintner et Dull *(B. d. d. C., Ges.*, 26, 2533 ; 28, 1522 ; 31, 1791, et *Bull. Soc. chim.*, 1896, 1003) donnent, pour le pouvoir rotatoire de l'amylo-dextrine, le chiffre de 196°, et, pour celui des érythrodextrines I et II, les chiffres de 194 et 196° ; celui des achrodextrines est un peu plus faible (192 et 180). Mais Griessmayer, d'autre part (Maquenne, *Les sucres*, page 758), admet le chiffre de 195°, et celui-ci se rapproche beaucoup de ceux donnés, pour la dextrine de saccharification diastasique, par Brown et Morris (193°9) et par Tollens (194°8). D'ailleurs, on considère aujourd'hui toutes les dextrines comme un seul et même corps, ayant même pouvoir rotatoire, mais se présentant dans des états d'agrégation différents (Pottevin, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1899, p. 665).

En présence de ces faits, je me suis cru autorisé à adopter, pour la dextrine, le pouvoir rotatoire $\alpha_D = 195°$.

J'ai admis également, avec Flourens, qu'il ne se forme pas, au cours de la saccharification sulfurique, de dextrine à pouvoir rotatoire intermédiaire (Flourens, *Comp. rend.*, t. 110, p. 1204).

Les opérations à exécuter sont alors des plus simples. On commence par brûler, en présence de l'oxyde de cuivre, environ 0 gr. 4 de matière, sirop cristal ou glucose massé. On est assuré que le dosage du carbone est exact quand la somme des poids du carbone, déduite du tube à acide carbonique, et de l'eau retenue par le tube à acide sulfurique, est égale au poids de matière employée à l'analyse, puisque le dextrose et la dextrine sont des hydrates de carbone et que la quantité de cendres contenues dans ces produits est insignifiante. Du poids de carbone trouvé, on déduit la quantité d'hydrates de carbone contenue dans le poids de matière, en attribuant à ceux-ci la formule unique $C^6H^{12}O^6$.

Puis on prend une quantité de matière dont le poids doit se rapprocher de 5 gr. et on calcule, d'après la donnée précédente, ce que cette quantité renferme d'hydrates de carbone, $C^6H^{12}O^6$. Si l'on appelle S ce poids d'hydrates de carbone, on obtient une première équation

$$S = D + d,$$

où D est le poids de dextrose et d le poids de dextrine.

Ceci fait, on dissout la matière dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 100 cc. de solution. On prend la rotation au saccharimètre à lumière jaune.

La rotation observée R est égale à la somme des rotations imprimées par la dextrose et par la dextrine; or, chacune de ces rotations est déterminée par la formule

$$r = \frac{p\alpha l}{V}.$$

On peut alors poser l'équation suivante, où α et α' représentent les pouvoirs rotatoires du dextrose et de la dextrine pour la raie D :

$$\frac{D \times \alpha \times 2}{100} + \frac{d \times \alpha' \times 2}{100} = R.$$

$$\frac{D \times 52,5 \times 2}{100} + \frac{d \times 195 \times 2}{100} = R.$$

On remplace successivement D et d par leur valeur en fonction de S, et l'on obtient le poids de dextrose et le poids de dextrine compté en dextrose; on ramène celui-ci à son poids réel en le multipliant par 0,9.

J'ai appliqué la méthode ci-dessus à l'analyse d'un échantillon de glucose massé et de deux échantillons de sirop cristal qui m'ont été adressés par MM. Maugin et Herbert, fabricants à Saint-Denis. Les cendres ont été dosées directement, et, comme ces produits, provenant de la saccharification de la fécule, ne renferment pas d'autres produits organiques, l'eau a été dosée par différence :

	Glucose massé	Sirop cristal I	Sirop cristal II
Eau	20.44	20.63	16.66
Dextrose (anhydre)	73.43	35.35	37.01
Dextrine	5.78	43.83	46.14
Cendres	0.35	0.19	0.19
	100.00	100.00	100.00

Degré alcoolique officiel,

Par M. P. Carles.

Soit qu'ils aient été faits avec des raisins vendangés trop mûrs, et partant insuffisamment acides; soit que ces raisins aient été mis trop chauds en cuve; soit enfin qu'ils aient été surpris en fermentation par des froids précoces, les vins de l'année 1900 ont fourni, en maints endroits, des produits incomplètement fermentés

et doux. Quoique des cas analogues se montrent tous les ans, il semble que, cette année, ils sont un peu plus communs ; la France, sur ce point, ne nous paraît pas mieux partagée que les pays plus méridionaux.

Cet excès de sucre présente plusieurs inconvénients ; mais, pour le moment, nous ne retiendrons que ceux qu'ils offrent dans les transactions où l'on achète les vins au degré d'alcool. Et cette perturbation a été telle, dans certaines régions, que l'on nous a demandé : Quelle est donc la manière officielle de prendre le degré des vins ? Y a-t-il une méthode qui puisse arriver à mettre d'accord acheteurs et vendeurs ?

A vrai dire, il n'y a qu'un seul procédé officiel pour déterminer le degré alcoolique des vins : c'est la distillation.

Dans ce cas, l'opération doit être faite dans un appareil métallique, et le produit distillé doit être apprécié avec l'alcoomètre centésimal. Seulement, depuis quelques années, l'ancienne graduation de l'alcoomètre a été remplacée par une nouvelle plus rigoureuse, et les instruments doivent être poinçonnés par l'Etat.

La distillation a ici pour but d'éliminer les substances solides en dissolution et de ramener le vin à n'être guère plus qu'un mélange d'alcool et d'eau. Selon les cas, on distille à moitié, aux deux tiers... et on complète avec de l'eau distillée. On est convenu de ne mettre l'alcoomètre que dans un liquide aussi voisin que possible de 15 degrés de température, et, quand on ne le peut pas, on corrige le degré apparent ou constaté à la lecture, à l'aide des tables de Gay-Lussac. Il est urgent que l'alcoomètre soit très propre et surtout non graisseux. Pour avoir des appareils moins fragiles et plus exacts, il en existe à échelles partielles, applicables, par exemple, les uns aux vins courants, les autres aux vins de liqueur plus alcoolisés, d'autres enfin aux eaux-de-vie, aux trois-six. Par cette division de l'échelle centésimale, on a des degrés plus espacés, de lecture plus facile et partant plus précis.

Redisons-le, telle est la méthode officielle ; elle est unique, et c'est celle qu'on doit suivre quand, dans les conditions de vente, nulle autre n'a été spécifiée.

Néanmoins, depuis vingt-cinq ans, le commerce des vins, se basant sur un rapport favorable de l'Académie des sciences, a adopté un procédé de titrage alcoolique des vins plus rapide et souvent aussi exact que le précédent. C'est celui qu'on applique avec l'ébullioscope. Il existe plusieurs modèles de ces appareils, mais celui qui a les faveurs de la pratique est l'ébullioscope Malligand. Du reste, c'est celui qu'a minutieusement étudié M. Thénard et qui a fait l'objet du rapport à l'Institut qu'a publié

ce savant dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* en 1875.

Cet appareil est assurément précieux. Les résultats qu'il donne sont uniformes, et, quand les vins ont une composition normale, on peut considérer cette uniformité comme en rapport étroit avec la vérité. S'il est, en effet, des substances telles que la crème de tartre, qui *abaissent* (Thénard), à l'ébullioscope, le *titre apparent* de l'alcool, il en est d'autres, ainsi que le sucre interverti (sucre de raisin), qui l'*élèvent* très sensiblement (Thénard, page 1124). Quand ces matières sont assez bien compensées, le titre réel en est peu modifié ; mais quand on a affaire soit à des vins de liqueur, soit à des vins dont la fermentation est *inachevée*, le degré d'ébullition en est *avancé* (Thénard, page 1132).

Nous prions nos lecteurs de remarquer que ce dernier mot a été mal interprété par quelques auteurs, et qu'à l'heure actuelle, il règne sur ce point une certaine confusion. En voici l'origine : comme, d'une part, les sels en dissolution dans l'eau élèvent généralement le point d'ébullition de cette eau ; comme, d'autre part, l'eau saturée de sucre ordinaire bout à 105 degrés et non à 100 ; comme, enfin, dans le thermomètre Malligand, le mercure *s'avance* d'autant plus à droite que le liquide est plus échauffé, certaines personnes en ont conclu que le sucre de raisin présent dans le vin doux retardait ce point d'ébullition, poussait le mercure vers la droite, c'est-à-dire provoquait un degré alcoolique *moindre*. Mais c'est tout le contraire.

Avancé, écrit par Thénard, veut dire que le thermomètre reste trop à gauche, que le vin doux bout trop tôt ou à une température inférieure à celle à laquelle il entrerait en ébullition si ce sucre n'y existait pas ; que, par conséquent, à cause du sucre de raisin, le degré marqué est plus fort qu'il ne devrait être en réalité. C'est là un fait d'observation qui marque bien que nous ne connaissons pas toutes les matières qui existent à côté du sucre de raisin et qui sont susceptibles d'influencer l'ébullition du vin.

Voici, au surplus, à l'appui, les exemples fournis par Thénard lui-même (*Comptes rendus*, p. 1130) :

	Vin pur	1 vol. vin 1 vol. eau	1 vol. vin 2 vol. eau	1 vol. vin 3 vol. eau	Diff. maxim.
	—	—	—	—	—
Marossan (Hérault)....	14.20	12.60	12.30	12.24	1.96
Moscatel (Portugal)....	19.60	18.00	17.55	17.60	2.05
Malaga..............	20.45	18.70	18.36	18.20	2.25
Ténériffe.............	20.50	20.00	20.10	19.96	0.54
Frontignan Muscat....	14.00	12.80	12.69	12.72	1.51
Vermouth	18.20	17.60	17.60	»	0.60

Thénard, en présence de ces résultats, ajoute :

« Si le vin de Ténériffe donne les moindres différences, c'est « parce qu'il est sec, tandis que les muscats sont très sucrés. Mais « pourquoi le Malaga, qui l'est beaucoup moins, donne-t-il une « aussi grande différence ? Il y a donc d'autres matières que le « sucre et la couleur qui augmentent le titre apparent ».

A cause de ce qui est écrit au début, il nous a paru que cet article n'est pas inopportun et qu'il sera de nature à mettre les experts en garde et à leur épargner maintes difficultés.

Détermination de la vitesse d'écoulement des gaz

Par M. A. Demichel.

La détermination de la vitesse d'écoulement des gaz est une opération qui se présente fréquemment dans l'industrie et que l'on pratique généralement au moyen des anémomètres de systèmes divers, Combes, Casartelli, Biram, etc. Tous ces instruments reposent sur la rotation d'un moulinet à palettes planes ou hélicoidales, dont l'axe porte une vis sans fin, commandant un compteur de tours. On tare chaque anémomètre expérimentalement, et l'on joint à l'instrument une formule ou un graphique qui permet de traduire en vitesse les nombres de tours observés par seconde ou par minute.

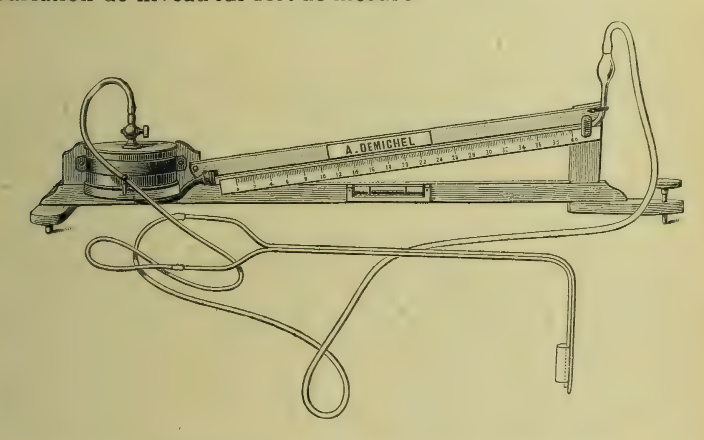
Ce procédé laisse évidemment beaucoup à désirer, parce qu'il suppose que les coefficients de la formule de tarage conservent leur valeur. On conçoit facilement que les poussières qui s'introduisent dans les mécanismes, l'épaississement des huiles, constituent des causes importantes d'altération pour des instruments aussi délicats. En outre, les anémomètres sont construits généralement pour les expériences de ventilation, c'est-à-dire pour des vitesses qui ne dépassent guère 2 mètres, 2 m. 50 au maximum par seconde. Or, dans nombre de cas, et particulièrement lorsqu'on veut mesurer le débit d'un ventilateur, par exemple, les vitesses sont beaucoup plus grandes, et les anémomètres sont inutilisables, car les bras et les ailettes fléchissent ; il se produit des vibrations et les constantes se trouvent faussées.

On peut les remplacer avantageusement par l'appareil dont la figure ci-après représente la disposition et qui se compose d'un manomètre à tube incliné, dont les deux extrémités sont reliées à un tube de Darcy, complété par un ajutage statique de Ritter. Ce dernier ramène à l'unité le coefficient de tarage de l'instrument, de sorte qu'on peut l'employer comme un véritable étalon

à l'aide duquel on détermine la vitesse en appliquant la formule de Torricelli, étendue aux gaz par Bernoulli.

L'ajutage de Darcy se compose d'un tube dont l'orifice est ouvert perpendiculairement au courant du fluide à mesurer, et d'un autre tube dont l'orifice est ouvert parallèlement à la même direction. Le premier est relié par un caoutchouc à la cuvette du manomètre et le second à l'extrémité libre du tube de verre.

Si le système des ajutages Darcy-Ritter était plongé dans un gaz en repos, le manomètre n'indiquerait aucune pression. Mais si le gaz est en mouvement, le tube ouvert perpendiculairement au courant reçoit la *pression vive*, tandis que l'autre continu à fournir la pression hydrostatique. Le niveau dans le manomètre se déplace d'autant plus que la pression vive est plus forte, et la variation de niveau lui sert de mesure.



On calcule la vitesse qui correspond à la pression observée au moyen de la formule bien connue : $v = \sqrt{2gh}$, dans laquelle il faut exprimer h en hauteur de la colonne gazeuse équivalente à celle du liquide, en tenant compte de la température.

Désignant par h la dénivellation dans le manomètre,
— D la densité du liquide employé dans ce dernier,
— t la température du gaz qui s'écoule,
— d_0 la densité de l'air à 0 degré; $d_0 = 0{,}001293$,
— α le coefficient de dilatation des gaz ; $\alpha = 0{,}00367$,

on aura : $$v = \sqrt{2g \frac{h\,\mathrm{D}\,(1+\alpha t)}{d_0}}$$

En supposant, par exemple, que le manomètre renferme de l'eau, on écrira $D = 1$; admettons, en outre, que la température du gaz soit de 15 degrés et qu'on observe une différence de niveau $h = 0$ m. 02, on obtiendra :

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}81 \frac{0{,}02\ (1 + 0{,}00367 \times 15)}{0{,}001293}} = 126{,}52 \sqrt{h} = 17^{m}84$$

L'eau mouillant mal le verre, il est préférable de faire usage, dans le manomètre, d'alcool coloré. Supposons, dans ce cas :

$$D = 0{,}835 \qquad t = 20 \text{ degrés et } h = 0^{m}025$$

on trouvera :

$$v = \sqrt{2 \times 9{,}81 \frac{0.025 \times 0{,}835\ (1 + 0{,}00367 \times 20)}{0{,}001293}} = 15^{m}49.$$

Lorsqu'on veut connaître le débit d'une cheminée, ou de toute autre conduite à grande section, il importe de déterminer la vitesse en différents points, car il arrive fréquemment que des coudes ou des obstacles trop voisins déterminent des irrégularités très importantes dans la distribution des filets fluides. Il faut alors procéder à un jaugeage méthodique, en décomposant la section en un certain nombre d'éléments superficiels, au centre desquels on fait une observation. On prend la vitesse moyenne qui en résulte, pour faire le calcul du volume débité réellement par la section qu'on étudie.

Il est utile de faire remarquer que l'appareil peut servir avec les gaz chauds et acides que produisent certaines usines, aussi bien qu'avec l'air froid. A ce point de vue, il est d'un emploi plus sûr que les anémomètres qui sont promptement mis hors de service.

Le manomètre peut aussi servir à mesurer les dépressions, en établissant la communication avec le tube de verre seul.

L'ajutage statique de M. Ritter a été appliqué par lui à l'ancien tube de Petot-Darcy, employé pour le jaugeage des cours d'eau. Le manchon directeur a pour résultat de ramener à l'unité le coefficient de l'instrument, de sorte que l'on peut faire usage directement de la formule de Torricelli $V = \sqrt{2\,gh}$, au lieu de $V = k\sqrt{2\,g\,h}$.

Il n'est donc plus besoin d'un tarage préalable, et l'instrument peut, au contraire, servir comme étalon pour trouver les coefficients des formules qui conviennent à d'autres appareils, les

moulinets de Woltmann et de Baumgarten, par exemple. C'est ce qu'a fait M. Ritter lui-même pour le moulinet à ailes hélicoïdales qu'il a étudié et perfectionné.

Le même système d'ajutages pourrait encore, sans aucun doute, être utilisé à la détermination de la formule ou des coefficients qui conviennent aux anémomètres employés pour mesurer la vitesse du vent et, en particulier, à celui de Robinson.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Détermination du mouillage des vins. — MM. A. GAUTIER, A. CHASSEVANT et MAGNIER DE LA SOURCE (*Journal de pharmacie et de chimie du* 1er *janvier* 1901). — A propos d'un certain nombre d'analyses de vins suspects, qui nous ont été confiées en commun par le Tribunal, nous avons été amenés à préciser quelques-uns des principes et règles qui doivent guider les experts dans leurs conclusions.

A. Concordance des signes. — Le mouillage des vins constitue la fraude la plus ordinaire et la plus difficile à déceler ; aussi la conviction de l'expert ne doit-elle pas se baser uniquement sur tel ou tel des signes révélés par l'analyse, quelle qu'en soit l'importance. Leur conviction ne peut résulter que d'un ensemble de considérations concordantes. Les principaux signes du mouillage sont :

La faiblesse du titre alcoolique, de l'extrait, du tartre et de la somme alcool-acide.

L'analyse d'un très grand nombre de vins ont permis de fixer des minimums au-dessous desquels on peut supposer qu'un vin a été mouillé ; mais, même lorsque ces minimums ne sont pas atteints pour quelques-uns des principes composants essentiels, la preuve du mouillage n'est pas faite. Il faut que les autres signes viennent corroborer cette prévention.

Prenons, comme exemples, les analyses que nous venons de faire de vins faibles, mais naturels, récoltés par l'un de nous cette année sur le territoire de Narbonne : vins faits en blanc, avec un mélange de 3/4 de Carignan et 1/4 d'Aramon ; vins de plaines arrosées en été, récoltés cette année au cours de pluies incessantes ; vins très faibles, mais naturels. Ils ont donné à l'analyse :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
	—	—	—	—	—	—
Alcool.................	7.35	7.45	7.4	7.15	7.5	7.4
Extrait à 100 degrés....	19.60	15.95	15.30	17.03	18.12	17.64
Extrait dans le vide.....	23.50	21.40	20.70	20.96	22.14	21.12
Sucre réducteur........	1.13	1.46	1.77	0.70	0.49	0.59
Sulfate de potasse.......	»	»	»	0.59	0.50	0.65
Cendres................	2.40	2.45	2.30	1.93	2.18	2.
Tartre...................	3.82	4.07 (n° 2 et 3)		3.38	3.68	3.42
Acide tartrique libre....	1.20	0.97 (n° 2 et 3)		1.75	1.35	1.78
Acidité totale, en acide sulfurique............	6.61	4.93	4.93	6.02	5.68	5.92
Acidité fixe, en acide sulfurique...............	6.30	4.56	4.62	5.24	5.15	5.43
Acidité volatile, en ac. sulfurique............	0.31	0 37	0.31	0.78	0.53	0.49

Par leur faible titre alcoolique, leur faible poids d'extrait, les nombres 12,28 et 12, 33 donnés pour la somme alcool-acide par les vins 2 et 3, ces vins pourraient paraître additionnés d'eau. Mais on remarquera que le poids de 2,38 de tartre par litre empêcherait l'expert (si ces vins lui avaient été soumis) de penser qu'ils aient été mouillés,

Si donc la faiblesse simultanée de l'alcool, de l'extrait, de la somme alcool-acide sont parfois insuffisants pour conclure au mouillage, à fortiori l'expert ne tirera jamais sa preuve de l'infériorité du titre de l'un des éléments, fût-ce le plus important.

B. **Règle alcool-acide.** — Cette règle, donnée par l'un de nous comme l'un des éléments analytiques les plus caractéristiques des vins, résulte d'innombrables observations vérifiées sur les vins de toutes régions, de tous cépages rouges (*sauf l'Aramon*), de tout état de maturation du raisin. Elle est fondée sur ce fait que, pour tout vin rouge de l'année, en état de bonne conservation (et pour la plupart des vins blancs), la somme du volume p. 100 de l'alcool (ou degré alcoolique centésimal), et de l'acidité par litre, exprimée en poids d'acide sulfurique, n'est jamais inférieure à 13. Pour laisser quelque marge aux exceptions qu'on peut toujours prévoir ou invoquer, on est convenu que le nombre 12,5 doit être toujours atteint, pour tout vin rouge de l'année, naturel et en bon état de conservation. Les vins blancs satisfont généralement à cette règle, quoique d'une façon moins absolue.

La règle alcool-acide a été établie sur des analyses de vins sains, ni malades, ni piqués ; il s'agit donc ici de l'acidité *naturelle* des vins. Cette acidité, à titre très variable, est due en majeure partie aux acides fixes du raisin (acide tartrique, malique, citrique, etc.) et pour 1/6 au plus, 1/20 au moins, à quelques acides volatils, parmi lesquels prédomine l'acide acétique.

On peut affirmer que, dès que dans un vin l'acidité volatile, exprimée en acide sulfurique, dépasse 0,7 à 0,8 par litre, le vin a été ou est sous l'influence du *mycoderma aceti*.

Un degré alcoométrique correspondant à 7 gr. 95 d'alcool absolu par litre produit, en disparaissant par acétification, 10,4 d'acide acétique, correspondant à 8,5 d'acide sulfurique.

Ceci posé, prenons comme exemple un vin rouge moyen, un vin de Narbonne qui donnait :

Alcool	11°0
Acidité totale	2,50
Acidité volatile	0,40
Somme alcool-acide	13,5

C'était un vin naturel sain et non piqué. Supposons qu'on fraude ce vin en l'additionnant d'un 1/5e d'eau, les nombres précédents deviendront :

Alcool	9°1
Acidité totale	2,08
Somme alcool-acide	11,18

Ce vin ne satisfait plus à la règle alcool-acide des vins naturels : son tartre, son extrait ont proportionnellemeut diminué ; il sera notoire pour l'expert qu'on l'a mouillé.

Admettons qu'après mouillage ce vin mouillé se pique en barrique, que 4 gr. d'alcool ou 5 cc. par litre (répondant à un demi-degré) disparaissent, transformés en 5 gr. d'acide acétique (répondant à 4 gr. d'acide sulfurique). Ce vin piqué aura pour caractéristiques :

Alcool	9°1 — 0°5 = 8°6
Acidité totale	2,08 + 4,0 = 6,28
Somme alcool-acide	14,88

Ce vin paraîtra satisfaire à la règle alcool-acide des vins naturels. Il n'en est pas moins un vin mouillé, altéré par la piqûre. Les acides volatils n'atteignent jamais, dans un vin naturel, 1 gr. par litre (exprimé en acide sulfurique) : tout excédent d'acidité volatile surpassant 1 gr. sera donc imputable à l'acescence et considéré comme une acidité artificielle (piqûre ou tourne).

Appliquons ces règles au cas précédent, nous aurons, pour ce vin piqué et mouillé :

Alcool	8°6
Acidité fixe	2,08
Acidité volatile maximum	1
Acidité volatile excédante	3,20

Cette acidité volatile *excédante* correspond à l'alcool disparu, c'est-à-dire au 1/10 de 3 cc. 2, soit 0°32 en degrés alcooliques.

Les caractéristiques du vin avant piqûre seront donc :

Alcool	8°6 + 0°32	= 8°92
Acidité totale rectifiée	2,08 + 1	= 3,08
Somme alcool-acide		12,00

On voit donc que ce vin ne répond plus à la règle alcool-acide, quand on fait subir à son acidité totale la correction relative aux acides volatils d'origine artificielle et maladive.

Pour appliquer la règle alcool-acide, on devra donc procéder comme il suit :

Doser séparément et exprimer en poids d'acide sulfurique, par litre, l'acidité fixe et l'acidité volatile du vin.

Si ce dernier nombre dépasse 1, ajouter l'unité à l'acidité fixe. Cette somme représente l'acidité totale maximum du vin avant piqûre. Après soustraction de l'unité à l'acidité volatile du vin, prendre le 1/10 de ce reste et augmenter de ce nombre le titre alcoolique trouvé. La somme des titres alcooliques et de l'acidité totale ainsi corrigée dépassera 12,5, si le vin n'a pas été mouillé.

Méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine. — M. LEIDIÉ (*Comptes rendus* du 26 nov. 1900, p. 889). — Les résidus de l'exploitation industrielle des minerais de platine contiennent de nombreux métaux étrangers au platine et un certain nombre de corps rares, tels que l'osmium, le ruthénium, le palladium, l'iridium et le rhodium. L'analyse de ces résidus est donc intéressante, et l'auteur propose la méthode suivante, fondée sur les propriétés des azotites de ces métaux et qui n'a rien de commun avec l'ancienne méthode de Gibbs.

I. *Elimination des métaux étrangers et transformation des métaux du platine en azotites doubles* — Les résidus successivement soumis à un grillage à l'air, à une réduction par l'hydrogène et à des lavages avec HCl dilué, sont mélangés, après une dernière réduction dans l'hydrogène, avec deux fois leur poids de chlorure de sodium, puis chauffés au rouge naissant, dans le chlore, en recueillant les produits volatils Les produits de l'attaque et la partie volatile sont traités par l'eau et la solution est abandonnée au repos pendant 24 heures. On élimine ainsi l'argent et la majeure partie du plomb et du bismuth. La solution, filtrée et chauffée à 100 degrés, est additionnée d'un léger excès d'azotite de sodium ; le fer se précipite sous forme sesquioxyde, et l'or à l'état métallique. On ajoute du carbonate de soude, qui précipite les autres métaux étrangers. On porte à ébullition et l'on filtre la solution,

qui contient les métaux rares à l'état d'azotites doubles de sodium, et l'osmium à l'état de chloro-osmite.

II. *Séparation des métaux du platine.* — 1° *Osmium et ruthénium.* — La liqueur, additionnée de soude, est placée dans un appareil à distillation entièrement en verre ; on y fait passer, d'abord à froid, puis vers 50 à 60 degrés, un courant de chlore. Il distille de l'anhydride perosmique et de l'anhydride perruthénique, que l'on recueille dans l'eau alcoolisée, qui les réduit à l'état d'osmium et de ruthénium ; ce mélange est ensuite traité par la méthode Sainte-Claire-Deville et Debray, pour séparer les deux métaux.

2° *Iridium et rhodium.* — La liqueur alcaline, après cette distillation, est saturée à chaud par HCl et additionnée d'azotite de sodium, puis on la sature de chlorure d'ammonium.

L'iridium et le rhodium se précipitent sous forme d'azotites doubles d'ammonium, insolubles dans les solutions de sel ammoniac renfermant du sel marin. Ces précipités sont traités à chaud par HCl, et la solution, évaporée à siccité et reprise par l'eau, renferme du chlorure iridique et du sesquichlorure de rhodium ; on la sature de sel ammoniac pour précipiter le premier, tandis que l'autre reste dissous. Le chloro-iridate d'ammonium est transformé en chloro-iridate de sodium en le chauffant vers 450 degrés avec du chlorure de sodium ; on le redissout dans l'eau pour le séparer du sesquichlorure double de rhodium qu'il aurait pu entraîner. On le reprécipite par le sel ammoniac, et le chloro-iridate d'ammoniaque obtenu est réduit dans un courant d'hydrogène au rouge sombre pour avoir l'iridium.

On fait cristalliser le sesquichlorure de rhodium et d'ammoniaque qui reste dans la solution d'où l'on a précipité l'iridium ; on le dissout et on le transforme en azotite double de sodium, puis, par double décomposition, en azotite double d'ammonium, que l'on traite par HCl pour obtenir le sesquichlorure de rhodium et d'ammonium qui, par réduction au rouge dans un courant d'hydrogène, donne le rhodium.

3° *Platine et palladium.* — La liqueur précédente ne renferme plus que le platine et le palladium ; on l'évapore à siccité, on chauffe avec HCl concentré, pour transformer les azotites en chlorures ; on dessèche et on calcine.

Le résidu, traité par l'eau, est ensuite dissous dans l'eau régale, dont on chasse l'excès par évaporation à siccité. On reprend par l'eau, et la solution renferme le chlorure de platine, le chlorure de palladium et des traces de chlorure d'iridium ; on fait passer dans la liqueur un gaz réducteur, tel que le bioxyde d'azote, pour transformer les chlorures précédents en chlorure palladeux et sesquichlorure d'iridium, puis on sature la solution avec du sel ammoniac. Le chloroplatinate d'ammonium précipité est recueilli ; on le purifie par une ou deux recristallisations et, par

réduction au rouge dans un courant d'hydrogène, on obtient le platine.

Dans les eaux mères, on ajoute du cyanure mercurique, qui donne un précipité de cyanure palladeux ; ce sel est décomposé par la chaleur, et le palladium est dissous dans AzO^3H ; on transforme ensuite l'azotate en chloro-palladite d'ammonium Celui-ci, réduit dans l'hydrogène et refroidi dans l'acide carbonique, donne le palladium.

Cette méthode a pour avantage de supprimer l'outillage spécial que nécessitent les méthodes par voie sèche.

G. S.

Plomb et eau potable. — M. P. CARLES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er décembre 1900). — L'article publié par M. Bissérié (1) à propos de l'action des eaux sur le plomb a engagé M. Carles à publier les faits qu'il a observés sur le même sujet et qui confirment, sur bien des points, ceux qui ont été publiés par M. Bissérié.

En général, lorsqu'un essai hydrotimétrique indique une eau pauvre en éléments minéraux, on peut craindre que cette eau n'attaque le plomb, mais, en dehors de cette cause générale, il y en a d'autres.

Si l'on met au contact de certaines eaux, titrant 3 ou 4 degrés hydrotimétriques, divers tuyaux de plomb, on remarque que ceux-ci sont d'autant moins attaqués que le métal dont ils sont fabriqués est plus pur.

M. Carles a préparé des mélanges synthétiques de plomb et d'autres métaux ; il a ajouté à du plomb chimiquement pur, 1, 2, 3, 4 et même 10 p. 100 d'étain; il a ajouté à d'autres échantillons 1, 2 et 5 millièmes d'argent fin, 1, 2, 3 et 5 millièmes d'argent monnayé (c'est-à-dire contenant du cuivre); tous ces échantillons ont été laminés, de façon à présenter à l'eau un égal poids de chacun pour la même surface; M. Carles a constaté qu'avec l'eau distillée, ces alliages sont attaqués *à la minute ;* la rapidité et l'intensité de l'attaque sont bien moindres avec l'eau faiblement minéralisée; l'attaque est moindre avec le plomb pur qu'avec les alliages. Par contre, l'entraînement saturnin s'est montré d'autant plus grand que les métaux étrangers étaient plus nembreux et en proportion plus considérable.

Après avoir fait ces expériences de laboratoire, M. Carles a fait greffer sur une artère de distribution urbaine quatre tuyaux de plomb aussi pur que possible ; ces tuyaux avaient une longueur de 30 mètres, et chacun d'eux contenait 10 litres d'eau ; de par la force des choses, ils étaient en contact, aux deux extré-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 16.

mités, avec des soudures et même des robinets de cuivre. M. Carles a constaté que l'eau qui séjournait dans ces tuyaux contenait du plomb, mais la souillure était plus considérable dans le premier litre écoulé que dans le dixième. La cause de cette suractivité d'attaque aux extrémités tient très vraisemblablement à un couple voltaïque déterminé là par le plomb avec le laiton des robinets, avec la soudure nécessaire pour fixer les tuyaux, avec le collet de zinc qui immobilisait les tuyaux et avec les clous de fer fixant ce collet de zinc. Lorsque le zinc et le fer ont été enlevés, le phénomène a légèrement diminué.

Dans un autre essai, M. Carles s'est servi de tuyaux étamés sur toutes les surfaces, mais, soit que l'étain ne fût pas absolument fin, soit qu'il se fût formé un couple voltaïque, une certaine proportion de plomb s'est dissoute ; donc l'étain n'avait pas protégé ce métal.

Les sels de l'eau exercent aussi une action. Les nitrates et les nitrites sont les plus nuisibles, et le contact de l'air augmente leur action ; mais, en général, le plomb reste en suspension sous forme d'hydrocarbonate de plomb insoluble et cristallin, si bien qu'on peut en débarrasser l'eau par décantation ou par filtration. Ce qui est plus grave, c'est l'intervention de l'acide carbonique, qui contribue à dissoudre l'hydrocarbonate de plomb, de telle sorte que l'eau devient limpide et prend une malfaisance sournoise.

Pour remédier à l'attaque du plomb par l'eau, on a indiqué le bicarbonate de chaux, dont l'efficacité n'est pas douteuse ; c'est ainsi qu'en ajoutant à une eau potable susceptible de se plomber un dixième d'eau de la ville de Bordeaux, qui contient du bicarbonate de chaux en proportion normale, avec peu de sulfates et une quantité normale de chlorures, l'eau additionnée perdait presque complètement la propriété d'attaquer le plomb.

La quantité de plomb qui se dissout dans la plupart des cas dans l'eau serait insuffisante pour produire des accidents sérieux, si l'on avait soin de rejeter, le matin, l'eau qui a séjourné pendant la nuit dans la canalisation. Par simple filtration, on retient une notable portion de l'hydrocarbonate de plomb qui est en suspension ; avec une cuillerée de noir animal en plus par semaine, on retient la totalité du plomb.

Ces précautions ne sont pas possibles pour les bornes-fontaines publiques ; on n'a pas alors d'autre moyen à sa disposition que celui qui consiste à employer une canalisation de fonte ou de fonte émaillée intérieurement.

Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic. — M. O. DUCRU (*Comptes rendus* du 26 nov. 1900, p. 886). — Dans une solution riche en sels ammoniacaux, on peut précipiter entière-

ment l'acide arsénique par les sels de cobalt ajoutés en excès notable.

Les réactifs nécessaires pour ce dosage sont : 1° une solution de chlorure de cobalt à 75 gr. par litre ; 2° une solution d'acétate d'ammoniaque obtenue en saturant de l'acide acétique à 40 p. 100 par de l'ammoniaque à 20 p. 100, jusqu'à réaction légèrement alcaline.

La solution contenant l'acide arsénique est concentrée à très petit volume ; on décompose les carbonates par HCl et on neutralise par l'ammoniaque. D'autre part, on introduit dans une fiole conique une quantité de solution de cobalt telle qu'il y en ait 10 cc. par 0 gr. 10 d'arsenic à précipiter ; on ajoute l'acétate d'ammoniaque (le quart environ du volume total du liquide) et, avec une pipette, on ajoute 3 p. 100 du volume total de solution d'ammoniaque à 20 p. 100. Dans ce mélange, on verse la solution arsenicale ; on agite ; on bouche avec un bouchon de verre ou de porcelaine, et on place la fiole sur le bain-marie. Lorsque la cristallisation est terminée, on laisse refroidir et on abandonne pendant quelques heures avant d'effectuer la filtration.

Pour déterminer le poids de l'arsenic, on peut :

1° recueillir le précipité sur un filtre taré, le laver à l'eau froide, le sécher et le peser ; le poids de l'arséniate monoammonique de cobalt ainsi obtenu, multiplié par 0,2508, donne le poids de l'arsenic.

2° faire passer dans un creuset de porcelaine taré la plus grande partie du précipité et dissoudre le reste dans AzO^3H étendu et chaud ; réunir le tout et évaporer au bain-marie ; dessécher et calciner au rouge sombre. Ce procédé est moins exact que le précédent, car il parait se former un peu de peroxyde de cobalt. En employant le coefficient 0,3193, déterminé expérimentalement, on obtient cependant de bons résultats.

3° redissoudre le précipité sur le filtre par HCl étendu et chaud ; éliminer l'arsenic par la méthode de Wohler, ou bien précipiter le cobalt par la soude et le brome.

Dans les deux cas, doser le cobalt déposé électrolytiquement de la solution sulfurique ammoniacale. Son poids, multiplié par 0,8518, donne celui de l'arsenic.

Les résultats des expériences de contrôle effectuées sur des poids d'arsenic variant de 1 à 500 milligr. montrent que la méthode proposée est d'une application générale, et il en résulte également que tout mode de dosage du cobalt peut s'appliquer à celui de l'arsenic, ce qui étend considérablement les moyens de détermination indirecte. G. S.

Procédé facilitant la recherche des métaux contenus en faibles proportions dans les eaux minérales. — M. GARRIGOU (*Comptes rendus de l'Académie des scien-*

ces du 26 novembre 1900). — Afin de rechercher les nombreux métaux que contiennent certaines eaux minérales, M. Garrigou a, depuis longtemps, appliqué une méthode consistant à évaporer de grandes quantités d'eau ; cette évaporation nécessitant, à la source, une installation spéciale, M. Garrigou a cherché un moyen d'opérer plus simple et non moins correct.

Il utilise l'action connue de l'hydrate de baryte sur les oxydes métalliques, qu'il précipite tous, sauf les alcalis. Dans l'eau minérale, et à la source même, il précipite par la baryte, non seulement les acides minéraux et organiques formant avec cette base des sels insolubles, mais encore tous les oxydes métalliques lourds, les oxydes terreux et la presque totalité des alcalino-terreux. Il effectue ensuite, par les procédés classiques, la séparation des acides et des oxydes métalliques.

Voici comment il opère : il emmagasine l'eau, à la source même, dans des bonbonnes de verre ou des cuves de bois très propres, en se servant d'un siphon de verre placé dans le griffon ou en laissant couler l'eau de la source, mais en évitant le contact d'un tuyau métallique quelconque ; à mesure que l'eau tombe dans le récipient, il ajoute de l'hydrate de baryte pur en poudre, et il agite ; lorsque le liquide est devenu limpide, M. Garrigou décante et reçoit le précipité sur un filtre ; dans le liquide décanté, il ajoute de l'acide sulfurique pur en quantité plus que suffisante pour précipiter l'excès de baryte ; il sépare le sulfate de baryte qui se dépose et il le lave à l'eau minérale ; ce sulfate de baryte contient une petite quantité de métaux échappés à la première précipitation. C'est sur ces deux précipités, qui sont emportés au laboratoire, que M. Garrigou opère pour les soumettre à l'analyse.

Solubilité de l'oxalate de chaux urinaire dans le chlorure de sodium et dans le phosphate acide de soude. — M. le docteur GÉRARD (*Archives médicales de Toulouse* du 22 octobre 1900). — L'oxalate de chaux existe normalement dans l'urine ; d'après Furbringer, l'homme en élimine environ 2 centig. par jour. Il peut augmenter sous certaines influences physiologiques ou dans certains cas pathologiques ; lors de l'émission, il est dissous dans l'urine, et, si la quantité est assez élevée, il se dépose sous la forme bien connue de cristaux très réfringents, ayant l'apparence d'une enveloppe de lettre, rarement sous la forme de prismes courts, surmontés de pyramides triangulaires, de plaques hexagonales ou de cristaux ressemblant à des sabliers.

Pour rechercher l'oxalate de chaux dissous dans une urine, on opère comme l'indique Salkowski : on alcalinise légèrement l'urine avec un lait de chaux ; on traite par le chlorure de calcium ; on évapore le tout (liquide et précipité), et on reprend

par l'alcool ; la partie insoluble, lavée à l'alcool à 80°, puis à l'eau bouillante, est redissoute dans le moins possible d'acide chlorhydrique dilué ; le liquide filtré, neutralisé exactement par l'ammoniaque, puis acidulé par l'acide acétique et abandonné au frais, laisse cristalliser l'oxalate de chaux.

L'urine qui contient de l'oxalate de chaux ne le laissant généralement déposer qu'au moment où le liquide subit un commencement de fermentation ammoniacale, M. Gérard a cherché quels sont les facteurs qui contribuent à maintenir ce sel en solution. Les renseignements donnés par les auteurs, à ce sujet, étant contradictoires, il s'est livré à des expériences personnelles qui ont consisté à mettre de l'oxalate de chaux en présence de l'acide carbonique, du chlorure de sodium, de l'urate acide de soude, du phosphate acide de soude et de l'urée.

L'acide carbonique ne dissout pas l'oxalate de chaux.

En ce qui concerne l'urée, M. Gérard a préparé des solutions qui en contenaient 10,15 et 20 gr. par litre, et il a constaté que ces solutions ne dissolvaient aucune trace d'oxalate de chaux.

Une solution aqueuse d'urate acide de soude (0 gr. 203 pour 300 cc. d'eau) ne dissout pas davantage l'oxalate de chaux.

Il n'en est pas de même pour le chlorure de sodium ; une solution à 1 gr. par litre dissout 0 gr. 0075 d'oxalate de chaux à la température de 25 degrés ; à 5 gr. par litre, la quantité d'oxalate de chaux dissoute est de 0 gr. 0188 ; à 10 gr. par litre, 0 gr. 0225 ; à 25 gr. par litre, 0 gr. 0291. A la température de 37 degrés (température moyenne de l'organisme), la quantité d'oxalate de chaux dissoute augmente encore ; elle est de 0 gr. 0414 dans une solution à 25 gr. par litre.

Pour le phosphate acide de soude, M. Gérard en a dissous 4 gr. 80 dans un litre d'eau ; il a ajouté à cette solution un excès d'oxalate de chaux, et il a laissé le mélange en contact pendant vingt-quatre heures à la température de 15 degrés ; il s'est dissous 0 gr. 016 d'oxalate de chaux ; à 37 degrés, la quantité dissoute a été de 0 gr. 033.

On doit donc considérer le chlorure de sodium et le phosphate acide de soude contenus dans l'urine comme favorisant la solubilité de l'oxalate de chaux.

Si une urine renferme une quantité assez considérable d'oxalate de chaux, ce sel se précipitera en plusieurs fois ; la première précipitation suivra le refroidissement de l'urine ; puis, l'urine, subissant la fermentation ammoniacale, devient alcaline ; le phosphate acide de soude est neutralisé, et la portion d'oxalate de chaux qui était dissoute grâce à la présence de ce sel se précipite à son tour ; il ne reste plus en solution que la portion solubilisée par le chlorure de sodium, et cette portion n'est précipitée que si l'on ajoute à l'urine de l'oxalate d'ammoniaque.

Non-existence de l'alcool méthylique dans le rhum. — M. QUANTIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er décembre 1900, p. 505). — L'auteur, ayant été chargé de distiller 85 hectolitres de rhum Martinique marquant 54°, en a effectué la rectification dans une colonne Savalle. Il a d'abord éliminé les produits de tête, en s'arrêtant lorsque l'alcool coulant à l'éprouvette cessait de colorer le bisulfite de rosaniline. Il a ainsi recueilli 2 hectolitres 50.

L'alcool recueilli ensuite ne renfermait que des traces d'éthers et pas d'alcools supérieurs. Cette seconde partie de la distillation fut arrêtée quand l'alcool commençait à jaunir par chauffage à 100 degrés avec SO^4H^2. On recueillit ainsi 45 hectolitres d'alcool à 93°.

Cet alcool, ramené à 50°, avait encore, malgré son haut degré de pureté, le bouquet du rhum.

M. Quantin a pris 10 litres des produits de tête, qui correspondaient à 340 litres de rhum, et il les a fractionnés par distillation en 3 portions :

Au début de l'opération, la masse du liquide fut portée à 50 degrés et l'on opéra la distillation dans un courant lent de CO^2.

Les vapeurs, fortement refroidies par un refrigérant, barbottaient dans un peu d'alcool pur également refroidi. Les produits distillèrent ainsi vers 25 degrés et devaient contenir l'aldéhyde méthylique, s'il en existait.

La seconde fraction, distillant entre 28 et 35 degrés, devait contenir le formiate de méthyle ; la dernière, composée des produits passant entre 64 et 72 degrés, devait renfermer l'alcool méthylique.

M. Quantin n'a pas trouvé d'aldéhyde méthylique dans la première partie du fractionnement.

Dans la seconde partie, saponifiée par la potasse, puis distilleé, M. Quantin chercha l'alcool méthylique par la réaction de M. Trillat et obtint des résultats négatifs. Il en fut de même pour la 3e fraction.

Le rhum examiné par M. Quantin ne renfermait donc ni aldéhyde méthylique, ni alcool méthylique, ni éther méthylique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveaux minéraux des terres rares. — M. G. FLINK (*Amer. Journ. of science*, 1900). — Ces minéraux ont été recueillis à Narsarsuk, sur le fjord Tunugelliarfik, dans le sud du Groënland.

Ces minéraux, qui furent rencontrés dans des syénites offrant, par endroits, les caractères de pegmatites, sont les suivants :

La *Cordylite*, petits cristaux hexagonaux, ressemblant à la parisite. Dureté = 4,5. Fracture conchoïdale. Poids spécifique = 4,31. Couleur jaune cire.

Sa formule est $Ce^2Fe^2Ba(CO^3)^3$.

L'*Ancylite*, petits cristaux orthorhombiques, avec des faces fortement incurvées. Couleur jaune clair, orange ou résine. Dureté = 4,5. Cassure conchoïdale. Poids spécifique = 3,95.

C'est un carbonate de cérium et de strontium hydraté.

Sa formule est : $4\ Ce(OH)CO^3 + 3\ SrCO^3 + 3H^2O$.

La *Chalcolamprite*, petits octaèdres réguliers, ressemblant au pyrochlore. Couleur brun gris foncé, tendant vers le rouge. Dureté = 5.5. Poids spécifique = 3,77.

L'analyse a donné, comme composition centésimale.

Acide niobique.	59.65
Acide silicique	10.86
Acide titanique.	0.52
Oxyde de zirconium	5.71
Oxydes du groupe cérium	3.41
Peroxyde de fer	1.87
Protoxyde de manganèse	0.44
Chaux	9.08
Potasse	0.38
Soude.	3.99
Eau	1.79
Fluor.	5.06
	102.76

En retranchant l'oxygène correspondant à la teneur en fluorures, le total est de 100.63.

L'*Endéiolite*, en octaèdres réguliers, d'abord confondus avec le pyrochlore. Couleur brun chocolat. Dureté = 5. Densité = 3.44.

L'analyse a donné, comme composition centésimale :

Acide niobique.	59.93
Acide silicique.	11.48
Acide titanique	0.76
Oxyde de zirconium	3.78
Oxyde de cérium	4.43
Peroxyde de fer	2.81
Protoxyde de manganèse	0.37
Chaux	7.89
Potasse	0.43
Soude	3.58
Eau	4.14
Fluor.	0.69

Deux nouveaux minéraux, provenant de la néphéline-syénite de Julianehaab, décrits par MM. O. B Boeggild et Ch. Winther :

La *Britholite*, cristaux pseudo-hexagonaux. Couleur brune opaque. Eclat gras à vitreux. Densité = 5.5. Poids spécifique = 4.446, L'analyse a donné :

Acide silicique.	16.77
Acide phosphorique	6.48
Oxydes de Ce. Sa. Di	60.54
Sesquioxyde de fer	0.43
Chaux	11.28
Magnésie.	0.13
Soude.	1.85
Eau	1.27
Fluor.	1.33

La *Schizolite*, en masses fibreuses et cristaux prismatiques. Couleur rose à brun. Dureté = 5 à 5,5. Poids spécifique = 3,089. L'analyse a donné :

Acide silicique.	51.06
Acide titanique	0.68
Oxyde de cérium	1,47
Protoxyde de fer	2.79
» de manganèse	12.90
Chaux	19.48
Soude	10.71
Eau	1.36

P. T.

Action de l'hyposulfite de soude sur quelques sels métalliques. — M. Fr. FAKTOR (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 345). — Lorsqu'on traite l'hyposulfite de soude par un acide : on admet que l'acide hyposulfureux se décompose suivant l'équation :

$$H^2S^2O^3 = H^2O + SO^2 + S$$

Vaubel admet qu'il se forme, d'abord :

$$H^2S^2O^3 = H^2S + SO^3$$

Wortman interprète la réaction de la façon suivante :

$$H^2S^2O^3 = H^2S + O + SO^2$$

En fait, quand on chauffe une solution étendue d'hyposulfite de soude avec HCl, il se dégage toujours un peu d'hydrogène sulfuré. Il se forme aussi de l'acide tétrathionique et de petites quantités d'acide pentathionique. L'hydrogène sulfuré ne se dégage pas seu-

lement par l'action des acides forts, mais encore sous l'action de certains sels métalliques. L'hydrogène sulfuré formé précipite le métal. Si le métal donne un sulfure insoluble dans les acides étendus, c'est ce sulfure qui se précipite. Si le métal ne donne pas de sulfure, comme les sels de chrome, c'est l'hydroxyde qui se précipite, mélangé de soufre. Ces propriétés de l'hyposulfite permettent son emploi dans l'analyse quantitative.

Action de l'hyposulfite sur les chromates. — Lorsqu'on fait bouillir une solution de bichromate de potasse avec l'hyposulfite de soude, il se sépare un précipité brun qui donne, après dessiccation et calcination, de l'oxyde de chrome vert. Le liquide est devenu jaune par suite de la présence de chromate neutre.

La réaction a lieu suivant l'équation :

$$2K^2Cr^2O^7 + Na^2S^2O^3 = Cr^2O^3CrO^3 + K^2CrO^4 + K^2SO^4 + Na^2SO^3$$

Le précipité qui se sépare est, d'après Popp, un chromate de chrome Cr^2O^3,CrO^3, qui est facilement soluble dans les acides. Les alcalis précipitent l'oxyde de chrome de cette solution, et il reste un chromate. HCl produit un dégagement de chlore. Mis en digestion avec l'ammoniaque, ce précipité donne du chromate d'ammoniaque.

Dans cette précipitation, il faut tenir compte des proportions d'hyposulfite à ajouter et de la durée de l'ébullition.

Quand on emploie un grand excès d'hyposulfite concentré et qu'on fait bouillir longtemps, tout le chrome est précipité suivant l'équation :

$$3K^2Cr^2O^7 + 3Na^2S^2O^3 = 2Cr^2O^3.CrO^3 + 3K^2SO^3 + 3Na^2SO^3$$

La méthode donne de très bons résultats.

Le chromate neutre de potassium n'est pas décomposé dans les mêmes conditions, mais il l'est en présence de sel ammoniac.

$$3K^2CrO^4 + 2Na^2S^2O^3 + 4AzH^4Cl + 2H^2O =$$
$$Cr^2O^3,CrO^3 + 4KCl + K^2SO^4 + 2Na^2SO^3 + 4AzH^4.OH + S$$

La précipitation est quantitative. Le chlorure de sodium n'a pas d'action. Le chlorure de magnésium agit comme le chlorhydrate d'ammoniaque et une petite quantité de ce sel suffit.

Action de l'hyposulfite sur les sels de chrome. L'hyposulfite donne, à l'ébullition, avec les sels de chrome, de l'hydroxyde mélangé de soufre, mais la précipitation n'est pas complète.

Action de l'hyposulfite sur les sels de plomb. — La solution bouillante de nitrate de plomb donne, avec une solution concentrée d'hyposulfite de soude, un précipité blanc, qui devient gris après une ébullition prolongée, mais sans noircir complètement. La précipitation du sulfure n'est complète qu'en présence du sel ammoniac. Toutefois, les résultats obtenus par l'auteur ne sont pas satisfaisants.

Action de l'hyposulfite sur les sels de mercure. — On peut employer l'hyposulfite pour précipiter le mercure de ses solutions à l'état de sulfure. La précipitation est rapide et complète.

Action de l'hyposulfite sur les sels d'argent. — A la température ordinaire, l'hyposulfite donne un précipité blanc qui jaunit à chaud, puis noircit rapidement.

La précipitation à l'état de sulfure est complète.

Les sels de nickel et de cobalt ne sont précipités que très incomplètement et très lentement par l'hyposulfite de soude.

J. W.

Séparation du nickel et du cobalt. — M. O. F. ROWÉR (*Journ. of amer. chem. Soc.*, 1900, p. 501). — L'auteur a vérifié la méthode recommandée il y a quelques années par M. Villiers pour la séparation qualitative du cobalt d'avec le nickel, dont le principe est le suivant : la solution dans l'eau régale des sulfures des deux métaux est évaporée à siccité ; le résidu est dissous dans une assez grande quantité d'eau, et, à cette solution diluée, on ajoute une quantité telle d'acide tartrique qu'aucun précipité ne se produit lorsqu'on l'additionne de soude caustique. Ce dernier réactif est ajouté de façon à donner à la solution une réaction fortement alcaline, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Le sulfure de cobalt se précipite, tandis que le sulfure de nickel reste en solution, en communiquant au liquide une coloration brune.

L'auteur a remarqué qu'il se précipite une petite quantité de soufre qui est coloré par du sulfure de nickel, ce qui peut, en l'absence de cobalt, faire soupçonner la présence d'une petite quantité de ce dernier métal.

De plus, s'il existe du chlorure de sodium dans la solution, ce sel favorise la précipitation complète du cobalt, mais il permet à une partie du nickel de se précipiter.

H. C.

Dosage du sélénium et du tellure. — M. E. KELLER (*Jour. of amer. chem. Soc.*, 1900, p. 241). — La méthode indiquée par l'auteur est basée sur ce fait que le sélénium peut être entièrement précipité d'une solution chlorhydrique concentrée par l'action de l'acide sulfureux, tandis que le tellure n'est précipité que lorsque la solution est diluée.

Pour déterminer ces deux éléments dans un échantillon de cuivre commercial, on prend 100 gr. de celui-ci, auxquels on ajoute 2 à 4 gr. de sulfate ferreux, et on dissout dans 400 cc. d'AzO^3H. Les vapeurs nitreuses sont chassées ; la solution est diluée et refroidie et on y ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque pour dissoudre tout le cuivre. Le fer est précipité et entraîne avec lui le sélénium et le tellure ; on filtre ; on redissout

et on reprécipite une seconde fois pour éliminer toute trace de cuivre. On redissout ensuite le précipité dans une quantité d'HCl aussi petite que possible ; le liquide est refroidi et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Les sulfures sont filtrés, lavés et mis en digestion avec une solution de sulfure de sodium, qui dissout le sélénium et le tellure. Cette solution, après filtration, est traitée par AzO^3H et évaporée à siccité, en prenant soin de ne perdre aucune trace d'acide sélénieux. On ajoute au résidu de l'évaporation 2 cc. d'HCl concentré ($D = 1.16$), et la solution obtenue est portée à l'ébullition, jusqu'à ce que l'acide chloro-nitrique soit entièrement détruit et que les deux composés soient transformés en acides sélénieux et tellureux. Après refroidissement, la solution est filtrée sur de l'amiante et celle-ci est lavée une ou deux fois avec HCl concentré. On fait passer dans le filtratum un courant d'acide sulfureux. On laisse reposer pendant quelque temps, et le précipité de sélénium est recueilli dans un filtre taré de Gooch ; on le lave environ 3 fois avec HCl concentré, puis avec de l'acide plus étendu, de l'eau pure et de l'alcool ; on le sèche et on le pèse.

Le filtratum contient le tellure. On le dilue avec un égal volume d'eau ; on fait bouillir pendant quelques minutes et on le traite par un courant d'acide sulfureux. Après refroidissement et repos de quelques instants, le tellure précipité est lavé et pesé, en observant les mêmes précautions que pour le sélénium.

H. C.

Séparation du cobalt en présence d'un grand excès de nickel. — M. T. MOORE (*Chemical News*, 1900, p. 73). — La solution contenant les chlorures des deux métaux et exempte autant que possible d'acides libres est traitée par de l'oxyde de zinc, qui assure la saturation des acides libres et précipite le fer. On filtre ensuite. Le filtrat est dilué à 300 ou 400 cc.; on y ajoute 1 goutte d'HCl, puis on l'amène jusqu'à l'ébullition. On l'additionne d'un excès modéré d'eau de brome, puis d'oxyde de zinc, et on fait bouillir pendant cinq minutes pour enlever l'excès de brome ; on filtre et on lave le précipité, qui est ensuite transvasé dans une fiole ; on le dissout, ainsi que ce qui reste adhérent au filtre, avec quelques gouttes d'HCl étendu, additionné d'un peu d'acide sulfureux ; la solution est ensuite évaporée à sec ; le résidu est repris par quelques gouttes d'eau et additionné à froid de 5 ou 10 cc. d'eau oxygénée rendue légèrement alcaline au moyen de soude caustique ; on fait bouillir pendant deux ou trois minutes et on refroidit. Le précipité obtenu est mis en digestion dans une fiole fermée avec de l'iodure de potassium et HCl, et l'iode mis en liberté est déterminé par une solution titrée d'hyposulfite de soude ($1 \times 0{,}46511 = Co$). H. C.

Détermination rapide du cuivre et du nickel dans les minerais sulfurés et dans les mattes. — M. TITUS ULKE (*Engineer and Min. Journ.*, 1900, p. 305). — On pèse 1 gr. de minerai pulvérisé et passé au tamis 80-100 ; on ajoute 4 cc. de SO^4H^2 à 50 p. 100 et environ 10 à 15 cc. d'HCl concentré. On fait chauffer jusqu'à cessation de toute effervescence, puis on ajoute 5 à 10 cc. d'AzO^3H et on évapore à siccité, ce qui dure de 1 à 2 heures ; on ajoute de l'eau et on filtre dans un vase à précipitation chaude de 4 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur ; on ajoute 10 gouttes d'AzO^3H et on électrolyse pour précipiter le cuivre avec un courant de 0,3 ampère.

Le lendemain, on enlève la cathode ; on lave à l'eau, puis à l'alcool ; on sèche et on pèse. La solution, exempte de cuivre, est peroxydée à l'aide d'eau oxygénée, chauffée à l'ébullition, et le fer est précipité par un grand excès d'ammoniaque. Sur le filtre, on ajoute au précipité de 5 à 10 cc. d'ammoniaque et on lave à l'eau chaude.

On redissout ce précipité à chaud dans SO^4H^2 au 1/5 ; on reprécipite par un excès d'ammoniaque ; on lave et on redissout. On répète cette opération une troisième fois. Les trois filtrats sont évaporés à environ 200 cc. La solution est alors introduite dans un vase cylindrique, additionnée d'environ 100 cc. d'ammoniaque et électrolysée.

Quatre déterminations du nickel peuvent être faites en 2 à 4 heures avec 8 éléments Grove ou 10 Edison-Lalande, chaque essai exigeant un courant de 2 à 3 ampères.

Les anodes sont en fil de fer très pur, d'environ 1/16 de pouce d'épaisseur (= 0 m. 0015), enroulé en spirales de 5/8 de pouce de diamètre (= 0 m. 0156) et les cathodes sont des cylindres de platine iridié d'environ 2 pouces 1/4 de hauteur et de 1 pouce 1/4 de diamètre, avec une tige de 4 pouces de longueur (H = 0 m. 0562 ; D = 0 m. 0312).

Le vase contenant la solution de nickel, couvert avec un verre de montre de dimension convenable, est chauffé doucement avec une lampe à alcool à environ 65 degrés pendant le temps nécessaire à la formation du dépôt.

Quand on suppose que l'opération est terminée, on essaie avec du sulfocarbonate de potassium (solution à 50 p. 100 d'un mélange à parties égales de sulfure de carbone et de sulfure de potassium), qui donne une coloration rose temporaire avec les sels de nickel (cette solution doit être conservée dans l'obscurité). Le nickel déposé sur la cathode est lavé à l'eau, à l'alcool, puis séché et pesé. Les anodes de fer sont lavées à l'eau et simplement chauffées, pour une opération ultérieure. Ces anodes peuvent servir pour 30 à 40 déterminations avant d'être hors d'usage.

Pour la détermination du cuivre et du nickel, dans une matte ordinaire, on pèse seulement 0 gr. 5 de l'échantillon.

Les anodes de platine ne doivent pas être employées, car elles sont attaquées par la solution ammoniacale chaude, et, dans ce cas, il peut se déposer jusqu'à un milligr. de platine avec le nickel sur la cathode. P. T.

Dosage des carbonates alcalins en présence des bicarbonates. — M. CAMERON (*American Chem. Jour.*, 1900, p. 471). — La solution des carbonates alcalins est titrée par une solution de bisulfate de potasse, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. La réaction est la suivante :

$$Na^2CO^3 + KHSO^4 = HNaCO^3 + NaKSO^4$$

Les produits de la réaction sont neutres à l'indicateur, tandis que le bisulfate est légèrement acide. Il est essentiel que la solution de bisulfate ne soit versée dans la solution de carbonate que par quantité n'excèdant pas 2 gouttes par seconde et jusqu'au moment précis où la coloration cesse d'apparaître ; le liquide doit être, pendant toute la durée de l'opération, continuellement et vigourensement agité.

Après la détermination des carbonates dans la solution, on peut déterminer le chlore dans celle-ci en employant la solution de nitrate d'argent, avec le chromate de potassium comme indicateur. H. C.

Recherche de l'arsenic dans le glucose.— M. E. DOWZARD (*Chemist and Druggist*, 1900, p. 921).— Dans un ballon à fond plat de 130 cc. environ et dont le col a 10 centimètres environ de longueur, sur 2 centimètres de diamètre, on verse un mélange de 30 cc. d'eau, 5 cc. d'HCl et une demi-goutte de solution de chlorure de platine à 5 p. 100 ; on introduit une baguette de zinc de 4 centimètres de longueur sur 5 millimètres de diamètre ; on place alors dans le col du ballon un tampon de coton, puis une feuille de papier à filtrer préalablement imprégnée d'une solution d'acétate de plomb à 25 p. 100 ; cette feuille, dont les dimensions sont de 32 centimètres de longueur, sur 2 centimètres de largeur, est enroulée encore humide et recouverte par une rondelle du même papier ; enfin, le col du ballon est encapuchonné avec une feuille de papier imprégnée de chlorure mercurique. Si, au bout de 30 minutes, le papier au mercure n'est pas taché, on refait l'expérience en mettant dans le ballon une solution de 15 gr. du sucre à examiner dans 20 cc. d'eau distillée, additionné de 7 cc. d'HCl et d'une demi-goutte de chlorure de platine à 5 p. 100.

1/300,000 d'arsenic donne, sur le papier au mercure, une tache jaune faible, mais déjà perceptible. A. D.

Détermination de l'acidité et de l'indice de saponification des cires par la méthode de Hübl modifiée. — M. Otto Eiehhorn (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, 10, p. 640). — L'auteur, employant la méthode de Hübl pour la saponification des cires russes (qui renferment de la cérésine et de la paraffine), constata que les résultats obtenus étaient erronés, parce que la saponification n'était pas complète.

Après avoir chauffé pendant une heure au réfrigérant ascendant, il trouva, comme indice de saponification, les nombres suivants : 79,4 — 56,9 — 46,7 — 79,3 ; alors que les nombres véritables étaient 94,3 — 89,4 — 88,7 — 95.3.

L'auteur préconise l'emploi de l'alcool amylique, qui dissout complètement la cire. L'alcool éthylique, comme on sait, ne la dissout que partiellement.

La dissolution de la cire dans l'alcool amylique chaud se mélange très bien avec la potasse alcoolique ; il suffit d'opérer dans les conditions indiquées par l'auteur.

Après la saponification, l'excès de potasse est titré à l'aide d'HCl, sans que la cire se sépare. La température ne doit pas descendre au-dessous de 60 degrés. Le liquide reste parfaitement limpide, et l'on voit sans peine la fin de l'opération. La saponification de la cire s'effectue très bien, même en présence de cérésine et de paraffine.

Détermination de l'acidité. — On introduit environ 6 gr. de cire dans un petit matras, et l'on ajoute 60 cc. d'alcool amylique pur; puis on porte le liquide à l'ébullition ; on cesse de chauffer et on titre en présence de la phénolphtaléine à l'aide de la potasse N/10 ; on s'arrête quand la coloration rose commence à disparaître plus lentement. Si le liquide se trouble pendant l'opération, il suffit de chauffer pour faire disparaître le trouble. On doit s'arranger pour achever le titrage avant que la température de la liqueur soit descendue au-dessous de 60 degrés.

Détermination de l'indice de saponification. — On pèse environ 5 gr. de cire, qu'on introduit dans un matras d'une capacité de 300 cc. environ ; on ajoute 60 cc. d'alcool amylique pur, et, à l'aide d'une pipette, on verse dans le mélange 25 cc. d'une solution alcoolique de potasse normale.

On verse, dans un second matras semblable au premier, 60 cc. d'alcool amylique et 25 cc. de potasse alcoolique normale.

Ce dernier mélange sert à prendre le titre exact de la solution de potasse.

L'auteur se sert d'un témoin, parce qu'il a remarqué qu'avec l'alcool amylique, même de très bonne qualité, l'alcalinité de la potasse avait diminué après l'ébullition du mélange ; il en conclut que l'alcool amylique renferme de petites quantités d'éthers qui se saponifient.

Des essais faits avec deux alcools de provenance différente ont fourni les résultats suivants :

60 cc. d'alcool amylique n° 1	ont absorbé	0 cc. 25	de potasse.
60 cc. — n° 2	—	0 cc. 57	—

La solution de potasse se prépare en dissolvant 50 à 60 gr. de potasse caustique dans 150 cc. d'eau ; on complète 1 litre avec de l'alcool éthylique à 95° ; on filtre au bout de quelques heures.

Après avoir ajouté les 25 cc. de potasse alcoolique, on plonge les deux matras dans l'eau bouillante. Le liquide entre bientôt en ébullition. *L'emploi du réfrigérant ascendant devient inutile.* On agite à plusieurs reprises, pour dissoudre complètement la cire. Au bout d'une demi-heure, la saponification est complète. On ajoute alors 1 cc. d'une solution à 1 p. 100 de phénolphtaléine, et l'on titre la potasse en excès avec une solution d'HCl N/2. Pendant l'opération, on a soin de bien agiter le liquide. Lorsque la liqueur s'est décolorée, on la replonge dans le bain-marie, jusqu'à ce que le liquide se sépare en deux couches. On continue à ajouter HCl jusqu'à ce que la solution aqueuse inférieure ne se colore plus en rouge, après une action prolongée de la chaleur.

Lorsqu'on se trouve en présence de cire jaune, on ajoute encore 10 à 15 cc. d'eau, afin de mieux voir le virage de la phénolphtaléine. Si c'est de la cire du Japon, on ajoute 25 cc. d'eau. Dans ce dernier cas, on n'opère que sur 3 gr. 5 de matière.

Pour titrer la solution qui a servi de témoin, on observe les mêmes précautions.

Voici les résultats de quelques analyses effectuées en faisant varier la durée de la saponification :

	15 minutes	30 minutes	50 minutes	90 minutes
Cire n° 1	94,4	94,5	94,3	94,4
75 cire + 25 cérésine.	94,4	94,2	94,4	
Cire n° 3	89,4	89,5	89,3	89,3

Ces essais montrent qu'au bout de 15 minutes la saponification est complète.

Il résulte de ces chiffres qu'il faut se garder de considérer comme falsifiée une cire dont l'indice de saponification est de 90.

J. W.

Dosage de l'extrait sec, des cendres et de la matière grasse dans le lait. — M. TIMPE (*Zeits. f. öff. Chemie*, 1899, p. 413). — L'auteur fait usage d'un creuset de Gooch, de 45 millim. de hauteur et de 40 millim. de diamètre à sa partie la plus large ; il l'emplit d'amiante en fils fins, fortement tassée, jusqu'à environ 1 cm. du bord; il le porte au rouge, le pèse et y laisse couler goutte à goute environ 5 cc. de lait; il

pèse le plus rapidement possible. Au bout de 4 à 5 heures de dessiccation à 100-102 degrés, on arrive à un poids constant. Après refroidissement, le creuset est pesé et mis tel quel dans un appareil de Soxhlet avec de l'éther.

L'extraction est complète après 8 à 10 passages de l'éther ; le résidu est calciné ; les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus avec les méthodes connues. Un creuset peut servir deux ou trois fois, si l'on prend soin de le laver avec HCl et de l'eau chaude.

C. F.

Réaction d'Haycraft pour la recherche de la bile dans les liquides organiques. — M. H. FRENKEL (*Annales de la Soc. de médecine de Gand*, 1900, p. 353). — Un chimiste anglais, Haycraft, a découvert, il y a plusieurs années, que le soufre peut servir à déceler la présence de la bile dans les liquides organiques. M. Frenkel, n'ayant pu retrouver le travail original d'Haycraft, s'est livré à des recherches ayant pour but d'expérimenter cette réaction, qui est des plus simples. On verse sur le liquide à examiner un peu de soufre sublimé (le soufre sublimé est préférable au soufre lavé et au soufre précipité) ; si le liquide contient de la bile, le soufre tombe au fond du verre, tandis qu'il reste à la surface si le liquide ne renferme pas de bile.

Cette réaction est, au point de vue de la sensibilité, comparable aux meilleurs procédés connus pour la recherche des acides biliaires. mais elle n'est pas aussi caractéristique que ces procédés; elle n'est pas pathognomanique; c'est une simple réaction d'orientation.

Appliquée à l'urine, la réaction d'Haycraft peut rendre de réels services pour la recherche de la bile.

Certaines substances, telles que l'acide acétique, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine, la benzine et ses dérivés, le phénol et ses dérivés, l'aniline, les savons, mêlés au liquide à examiner, donnent à ce liquide la propriété de donner la réaction d'Haycraft, mais ces liquides ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans l'urine.

Appliquée au contenu stomacal, la réaction en question donne de médiocres résultats, parce qu'on trouve souvent dans ce liquide l'une ou l'autre des substances ci-dessus énumérées.

Quant à l'explication du phénomène qui se produit dans la réaction d'Haycraft, on doit la chercher vraisemblablement du côté des lois physiques de la tension superficielle.

Analyse de la gutta-percha. — M. HUGO BORNTRÆGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 502). — D'après les auteurs, la gutta brute contient en moyenne :

Eau.	de	1	à	1.5	p. 100
Impuretés (bois et terre).		3	à	5	»
Gutta pure ($C^{10}H^{16}$) . .		30.5	à	83.5	»
Albane ($C^{10}H^{16}O$) . . .		7	à	44.5	»
Fluavile ($C^{40}H^{64}O^3$). . .		3	à	21	»

Ces trois derniers corps sont très voisins et les deux derniers ne sont que de la gutta oxydée.

L'albane et la fluavile se comportent comme la stéarine, la palmitine et la margarine vis-à-vis de l'oléine.

La première de ces deux substances est insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool chaud ; la seconde est soluble même dans l'alcool froid, et on peut ainsi les séparer l'une de l'autre.

La fluavile est un corps unique, qui distille à 105 degrés sans se décomposer.

L'albane, au contraire, se compose de 3 corps distincts : A_1, A_2, A_3.

A_1 est une huile jaunâtre, distillant vers 200 degrés.

A_2 est une huile jaune foncé, bouillant vers 250 degrés.

A_3 est une résine solide, semblable à la colophane.

L'auteur propose un procédé pratique pour l'analyse de la gutta.

Il dose l'eau sur 2 gr. dans un courant d'air à 100 degrés, jusqu'à poids constant.

Pour doser les impuretés, il fait digérer au bain-marie, au réfrigérant ascendant, 1 gr. de gutta brute avec 50 cc. de benzine ; il filtre sur un filtre taré et lave à la benzine chaude, jusqu'à ce que la benzine ne laisse plus de résidu par l'évaporation. Le filtre est séché à 110 degrés.

Pour doser la gutta, on évapore la solution benzinique précédente jusqu'à 50 cc.; on y ajoute 100 cc. d'alcool absolu et on laisse pendant 2 heures au bain-marie. La gutta pure se précipite, tandis que les autres corps restent en solution.

On sèche à 100 degrés et on pèse.

En pratique, on détermine la somme fluavile + albane par différence.

Si l'on veut des résultats plus complets, on évapore la solution séparée de la gutta jusqu'à 50 cc. et on laisse refroidir pendant 24 heures dans une capsule tarée. On décante et on pèse l'albane qui s'est déposée, après un lavage à l'alcool froid. On ne doit pas dépasser 80 degrés pour la dessiccation.

Si l'on veut déterminer les 3 constituants de l'albane, il faut opérer de la même manière sur une plus grande quantité de gutta brute et soumettre à la distillation fractionnée une partie pesée de l'albane sèche.

Voici les résultats d'une analyse de gutta brute, ainsi exécutée :

Eau	1.5
Impuretés	2.5
Gutta pure	77.5
Fluavile	6.0
Albane A_1	3.8
» A_2	3.7
» A_3	5.0
	100.0

J. W.

Analyse du suc gastrique. — M. le Dr M. C. SCHUYTEN (*Chem. Zeit.*, 1900, p, 234). — L'auteur a examiné la sensibilité des divers réactifs employés pour la recherche de HCl dans le suc gastrique.

Ce sont : 1° le violet de méthyle en solution aqueuse, qui bleuit.

2° La tropéoline OO en solution aqueuse, qui devient violette.

3° Le mélange de sucre et de résorcine (en solution aqueuse ou alcoolique), qui rougit.

4° Le mélange de phloroglucine et de vanilline en solution alcoolique, qui rougit.

5° Le rouge congo en solution alcoolique, qui devient rouge ou violet.

L'auteur ne conseille pas l'emploi du violet de méthyle, à cause des nuances diverses et mal définies qu'il fournit et qui peuvent induire en erreur.

En essayant les quatre autres indicateurs avec différents acides organiques, le rouge congo s'est montré le plus sensible vis-à-vis de ces acides (acides butyrique, acétique, lactique, formique, oxalique, tartrique, succinique, citrique) ; puis viennent, en ligne décroissante, la tropéoline, le mélange phloroglucine-vanilline, et enfin le mélange résorcine-sucre. Comme, d'autre part, le dernier indicateur est très sensible à HCl, il est parfaitement approprié à la recherche de cet acide, en présence des divers acides organiques de l'estomac. Le réactif de Boas (résorcine et sucre) étant très altérable, il faut le préparer au moment d'en faire usage. L'auteur signale ensuite les essais qu'il a poursuivis afin de déterminer le mode de formation de HCl dans l'estomac. Il estime que c'est la théorie de Malg qui se rapproche le plus de la vérité.

Voici la réaction d'après laquelle HCl prendrait naissance :

$$2Na^2H.PhO^4 + 3CaCl^2 = Ca^3(PhO^4)^2 + 4NaCl + 2HCl$$

La présence de ces sels dans le sang a été prouvée par les travaux de Pribaum et de Carl Schmidt. L'auteur rejette la théorie

de Thomsen, d'après laquelle HCl serait déplacé de ses combinaisons par les acides organiques exerçant une action de masse. Les nombreux essais entrepris par l'auteur pour confirmer cette théorie n'ont donné aucun résultat. J. W.

Dosage de l'acide phosphorique assimilable par les plantes dans le sol et les engrais. — M PLOT. (*Œster. Chem. Zeit.*, 1900, t. III, p. 127). — L'auteur décrit une méthode basée sur la solubilité de l'acide phosphorique assimilable seul dans une liqueur renfermant du sulfate ferrique, du carbonate de soude, du sulfate de potasse, du nitrate de chaux, du chlorure de magnésium et les acides oxalique, malique, citrique et tartrique. Les proportions de ces éléments sont indiquées par l'auteur, qui décrit le mode opératoire et cite les résultats qu'il a obtenus par cette méthode. G. S.

Dosage volumétrique des sels solubles de mercure. — M. A. ARCHETTI (*Bollettino chimico farmaceutico,* 1900, p. 765). — Dans une solution de chlorure mercurique, l'ammoniaque donne un précipité blanc. Si la solution est additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine, la coloration rouge communiquée par l'ammoniaque au réactif indicateur n'est perceptible que lorsque tout le mercure a été précipité. La solution ammoniacale doit être titrée au préalable avec un acide normal. Le calcul est effectué en partant de la formule de la réaction :

$$HgCl^2 + AzH^3 = AzH^2HgCl + HCl$$

Pour les autres sels solubles de mercure, on peut employer la potasse ou la soude titrées. A. D.

Réaction différentielle du lait de femme et du lait de vache. — M. SIEBER (*Zeits. f. physiologische Chemie,* 1900, XXX, p. 101). — Umikoff a constaté (1) qu'on peut distinguer le lait de femme du lait de vache en chauffant 5 cc. de lait avec 2 cc. 5 d'ammoniaque diluée au 1/10 ; le lait de femme prend une teinte rouge-violet, tandis que le lait de vache se colore en jaune ou en brun. D'après M. Sieber, la coloration rouge-violet du lait de femme serait d'autant plus accentuée que le lait serait plus âgé.

Lorsqu'on soumet à la dialyse un lait quelconque (de femme, de vache, de chèvre), le liquide dialysé donne, avec l'ammoniaque, la teinte rouge-violet.

M. Marchetti attribue cette réaction au lactose ; c'est peu probable, les solutions de lactose donnant une teinte rougeâtre et non violette. M. Sieber estime que la coloration est due à l'acide

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 358.

citrique, et, ce qui le confirme dans cette opinion, c'est que la coloration ne se produit plus lorsque le lait dialysé a été additionné de chlorure de calcium, qui a insolubilisé l'acide citrique à l'état de citrate de chaux.

BIBLIOGRAPHIE

La théorie des ions et l'électrolyse, par A. Hollard. — 1 vol. de 159 pages de la Bibliothèque de la *Revue générale des Sciences* (Carré et Naud, éditeurs, 3 r. Racine). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 5 fr. — L'électrolyse joue maintenant un rôle important, non seulement dans l'industrie métallurgique, mais aussi dans l'analyse chimique. Il est donc fort utile pour l'industriel et pour le chimiste d'avoir des connaissances théoriques sur l'électrolyse, de manière à comprendre et à coordonner les phénomènes qu'ils observent, et de manière aussi à pouvoir se servir de ces données théoriques pour réaliser des progrès dans la pratique de l'électrolyse.

Or, la théorie des ions, imaginée par Arrhénius, est une conception qu'il est indispensable de s'assimiler quand on s'occupe d'électrolyse, car elle est fructueuse, non seulement parce qu'elle permet d'expliquer les faits connus, mais parcequ'elle permet d'en prévoir. Cette théorie a permis d'expliquer et de prévoir un grand nombre de faits entre lesquels on n'avait su discerner auparavant aucune espèce de relation.

M. Hollard s'est proposé de donner dans son livre un exposé de l'état actuel de la théorie des ions appliquée à l'électrolyse.

Il a eu surtout en vue les phénomènes électriques au sein des solutions aqueuses avec l'emploi des courants continus. Ces phénomènes sont tous des manifestations de l'énergie électrique au sein des électrolytes (on appelle ainsi les solutions susceptibles d'être décomposées par le courant) : cette énergie, comme les autres formes de l'énergie, peut être considérée comme le produit de deux facteurs : la *quantité d'électricité* et la *tension électrique*. La quantité d'électricité qui est en jeu dans une électrolyse doit être considérée dans ses rapports avec la *conductibilité des électrolytes*.

L'auteur étudie donc successivement : la *constitution des électrolytes*, leur *conductibilité*, enfin la *tension électrique* et le *travail* nécessaire au fonctionnement de l'électrolyse.

Nous engageons vivement tous les chimistes que ces questions peuvent intéresser à lire cet ouvrage, rédigé par un praticien ayant une connaissance approfondie de son sujet.

Les diastases et leurs applications, par M. E. Pozzi-Escot. — 1 vol. de 212 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs), prix : 2 fr. 50. — La vie microbienne s'accompagne toujours de la formation de produits divers provenant de l'activité propre du protoplasma. Le rôle, la nature, la composition de ces produits sont des plus variables. Les uns sont de véritables sécrétions et servent à l'utilisation directe des substances qui doivent entrer dans la nutrition générale ; les autres, que l'on considère comme des excrétions de vie cellulaire, sont des excrétions.

Au premier groupe se rattachent les diastases ; elles ont pour rôle d'agir sur les substances nutritives, dont elles modifient les groupements moléculaires, les rendant aptes à entrer dans l'alimentation générale. M. Duclaux a résumé en une phrase magistrale le rôle des diastases : « Les diastases, dit-il, sont des moyens de dislocation et de destruction « plus ou moins complète et peut-être de construction des édifices molécu- « laires complexes élevés par la vie. »

C'est M. Duclaux qui a, le premier, en 1877, rassemblé en corps de doctrine les renseignements, jusque-là épars, que la science avait recueillis au sujet des diastases; quelques pages du *Dictionnaire des sciences médicales* du Dr Dechambre lui avaient suffi. Cinq ans plus tard, Ad. Meyer publiait un petit livre sur le même sujet, qui, malgré tous les efforts de son auteur, ne put dépasser une centaine de pages. Enfin, il y a quelques mois à peine, M. Duclaux reprenait la même question, et, même en résumant, il ne lui fallut rien moins qu'un gros volume pour exposer la théorie des actions diastasiques. C'est que la science des ferments chimiques, longtemps stationnaire, a fait, dans ces dernières années, des progrès inattendus.

Le volume que publie aujourd'hui l'*Encyclopédie scientifique des aide-mémoire* n'est pas destiné aux biologistes et aux physiologistes ; on n'y trouvera pas de théories sur le problème de l'immunité, objet d'ambitions si hautes et de travaux si soutenus et qui devient de plus en plus une question de diastases ; on n'y trouvera pas non plus d'étude spéciale sur les toxines et les venins. L'auteur a voulu faire un ouvrage pratique, qui pût être mis entre les mains de personnes n'ayant pas fait d'études spéciales de biologie ; on lui saura gré d'avoir sacrifié son amour-propre à l'intérêt de ses lecteurs, car il a parfaitement réussi dans la tâche difficile qu'il s'était imposée.

L'étude des diastases offre le double avantage de présenter un grand intérêt scientifique et d'avoir en même temps de nombreuses applications industrielles. Il importait de mettre ces deux points en évidence : M. Pozzi-Escot y a parfaitement réussi. Son ouvrage est divisé en deux parties : l'une est spécialement réservée aux actions générales, aux lois et à la monographie des diverses diastases qui ont, dès à présent, trouvé des applications industrielles.

L'eau potable; Le lait de femme et le lait de vache; Matières alimentaires et médicamenteuses, par Henri Lajoux, directeur du laboratoire municipal, professeur à l'École de médecine, pharmacien en chef des hôpitaux de Reims, membre du Conseil d'hygiène. — **Dosage des alcaloïdes**, par Grandval et Lajoux. — **Documents sur les vins, les huiles, les graisses et le beurre**, par F. Telle, chimiste au laboratoire, essayeur du commerce. — 3e édition, revue et augmentée. (F. Michaud, libraire de l'Académie, 19, rue du Cadran-Saint-Pierre, à Reims, et Maloine, 21, place de l'Ecole de médecine, Paris). — Eaux potables. — Lorsque les laboratoires municipaux furent créés, les méthodes d'analyses, à la fois rapides et exactes, faisaient défaut.

Pour apprécier la valeur d'une eau, on se bornait, le plus souvent, à l'essai hydrotimétrique et au dosage des matières organiques. Cela peut paraître invraisemblable aujourd'hui, et cependant, pour se convaincre qu'il en était réellement bien ainsi il n'y a pas plus de 15 ans, il suffit de jeter les yeux sur l'*Instruction relative aux conditions d'analyse*

des eaux destinées à l'alimentation publique, instruction publiée par le Comité consultatif d'hygiène publique (août 1885). Le dosage de l'azote organique et ammoniacal, celui de l'azote nitrique, y sont complètement passés sous silence.

L'un des premiers, M. Lajoux a insisté sur la nécessité du *dosage de l'azote sous ses différentes formes,* comme constituant le moyen le plus sûr de déterminer l'origine des matières organiques.

Pour cela, il fallait rendre ces dosages suffisamment rapides et exacts. Il a modifié le procédé Nessler et montré que l'on devait tenir compte de la transformation d'une partie de l'azote organique en azote nitrique, transformation qui se produit fréquemment par l'action du permanganate alcalin.

En commun avec M. Grandval, il a décrit un *Procédé de dosage de l'acide nitrique,* employé aujourd'hui dans un grand nombre de laboratoires et, notamment, au Laboratoire municipal de Paris. Ce procédé est applicable sur l'eau elle-même, sans élimination préalable des matières organiques. Il a indiqué également un réactif très simple des nitrites : le *réactif acéto-phénique.*

Nous trouvons également un procédé de *dosage volumétrique de l'acide sulfurique,* préconisé par M. Telle.

Dans les traités d'analyse des eaux potables, on donne simplement le *maximum* d'acide sulfurique qu'une eau peut renfermer ; c'est qu'en effet, on considère cet acide comme s'y trouvant à l'état de sulfate de chaux provenant normalement du sol. Or, il est loin d'en être toujours ainsi ; ce sulfate de chaux peut provenir, en totalité ou en partie, du lessivage de plâtras ; de plus, l'acide sulfurique peut se trouver à l'état de *sulfates alcalins,* provenant, comme les chlorures, d'*excréta* animaux. C'est ainsi que les eaux des puits de Reims qui, à l'état normal, ne renferment guère que du bicarbonate de chaux, se chargent, dans certaines parties de la ville, de sulfate de chaux et de sulfates alcalins ayant les origines signalées plus haut. Dans cette troisième édition, l'auteur insiste sur la nécessité de déterminer la provenance de l'acide sulfurique et la nature des bases auxquelles il se trouve combiné. De même, pour l'acide nitrique, il y a lieu de rechercher s'il se trouve à l'état de nitrate de chaux ou de nitrates alcalins ; cette recherche permet de déterminer l'origine de la contamination.

Ainsi comprise, l'analyse chimique de l'eau potable ne le cède en rien à l'analyse microbiologique et lui est même, dans certains cas, bien supérieure.

La découverte, par M. Causse, de la cystine dans les eaux alimentant à Lyon des quartiers où une grave épidémie de fièvre typhoïde s'était déclarée, le rapport constaté entre la proportion de ce corps et la virulence de l'eau d'ailleurs exempte de tout bacille d'Eberth, donnent une nouvelle importance à cette opinion que M. Lajoux a toujours soutenue.

Un chapitre entier est consacré à la discussion de la valeur comparée de l'analyse chimique et de l'analyse bactériologique. Il ne faudrait pas croire, d'après ce qui précède, que l'auteur n'accorde aucune valeur à l'analyse bactériologique ; cette exagération est bien loin de sa pensée. Il a voulu simplement montrer qu'à elle seule elle ne constitue pas un *criterium* de la pureté des eaux et que les deux méthodes doivent s'éclairer mutuellement.

L'analyse des eaux est complétée par un chapitre dû à M. Cordier, professeur suppléant à l'Ecole de médecine de Reims, sur l'*Essai des eaux*

au laboratoire de bactériologie de Reims et la recherche spéciale des éberthiformes.

Lait de vache. — Sans insister sur les nombreuses expériences qui se trouvent exposées dans cette partie du livre, nous citerons seulement la comparaison des dosages de la caséine par différence et par précipitation à l'aide de l'acide trichloracétique.

Citons encore quelques observations sur l'acidité normale du lait de vache, sur la caséine, considérée comme l'unique matière albuminoïde de ce lait et constituant, avec les sels, l'élément dont la proportion varie le moins dans le lait des vaches saines.

Lait de femme. — La caséine de ce lait a été l'objet de recherches spéciales.

L'auteur termine ce chapitre par l'examen de la composition d'un certain nombre de laits de femme et de son influence sur la santé des nourrissons.

Dosage des alcaloïdes dans les drogues simples et les médicaments composés. — Nous trouvons réunis dans ce chapitre les recherches de MM. Lajoux et Grandval sur le dosage des alcaloïdes.

Ces recherches, publiées en partie dans divers recueils, sont données ici *in extenso*.

Signalons encore le dosage de la *caféine* dans le *thé,* le *café,* la *noix de kola,* etc.

Le livre contient aussi des documents analytiques sur les *vins*, les *huiles*, les *graisses* et le *beurre*.

Il intéressera vivement tous les chimistes s'occupant de l'étude des matières alimentaires.

L'acétonurie physiologique et pathologique, par le Dr de Backer et J. Bruhat. — 1 brochure de 40 pages (Maloine, éditeur, 21, Place de l'Ecole de médecine). — L'acétone se rencontre fréquemment dans l'urine. Certains urologistes considèrent sa présence comme étant l'indice d'un état pathologique, tandis que d'autres pensent que l'acétone peut se rencontrer dans les urines normales. D'autres, enfin, croient que l'acétone ne préexiste pas dans l'urine, mais qu'elle provient des composés de l'urine et qu'elle prend naissance par l'action des réactifs, pendant les recherches.

Les auteurs ont cherché à élucider ces questions.

« Nous aurions été heureux, disent-ils, de pouvoir tirer de ce travail « des conclusions nettes et pratiques ; mais nous ne croyons pas que cela « soit possible dans l'état actuel de la science. Pourtant nous avons cru « utile d'attirer l'attention des praticiens sur un certain nombre de don- « nées qui, méthodiquement étudiées, permettront dans l'avenir de serrer de « plus près le problème, et, espérons-le, de le résoudre ».

Analyse des engrais, par D. Sidersky. — 1 vol. de 240 pages (Ch. Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). — Ce volume, rédigé par M. Sidersky, conformément au vœu formulé par le 2e Congrès international de chimie appliquée, est un recueil international des méthodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et aux Etats-Unis d'Amérique.

Les documents officiels qui se succèdent dans ce volume ont été communiqués à l'auteur par ses collègues étrangers, et il les a fidèlement traduits en français.

Il y a ajouté la méthode de Kjeldahl, rédigée par Kjeldahl sur la demande de la section agricole du 2e Congrès.

Le caractère officiel des méthodes d'analyse des engrais n'est pas partout le même. Par exemple, en France et en Belgique, c'est la réglementation officielle faite sur la proposition d'un Comité, tandis qu'en Allemagne, en Autriche et aux Etats-Unis, c'est la libre entente des chimistes agricoles, réunis en Congrès, qui a produit l'unification des méthodes d'analyse.

Quoi qu'il en soit, chaque pays a ses méthodes officielles, suivies par ses chimistes et ignorées souvent des chimistes d'un pays voisin.

Afin de s'acheminer vers un accord international, il est nécessaire que chaque chimiste connaisse et expérimente les diverses méthodes officielles. C'est précisément pour atteindre ce but que le 2e Congrès international de chimie appliquée a décidé de publier ces méthodes, et il aut remercier M. Sidersky d'avoir accompli cette tâche.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Curieux moyen de frauder les bières par addition fde saccharine. — M. Mainsbrecq a signalé à la section de Bruxelles de l'Association belge des chimistes, dans sa séance du 20 janvier 1900, un truc ingénieux pour frauder la bière par addition de saccharine, sans encourir de poursuites judiciaires. Ce truc consiste dans l'emploi de deux moitiés de bouchon destinées à boucher le trou du tonneau où se place le robinet ; entre les deux moitiés du bouchon, on loge la saccharine (ou plutôt le saccharinate de soude soluble), et c'est seulement lorsqu'on met le tonneau en perce que, poussées par le robinet, les deux moitiés de bouchon, se séparant dans la bière, abandonnent la saccharine, qui s'y dissout. Dans ces conditions, un échantillon de bière, prélevé en vue d'expertise, soit par la bonde, soit par un trou de forage, ne peut donner que des résultats négatifs.

Phénomènes d'intoxication causés par la bière fabriquée avec du glucose obtenu au moyen de l'acide sulfurique arsenical. — Aux environs de Manchester, en Angleterre, on observait, il y a quelque temps, un assez grand nombre de malades se plaignant de phénomènes dont la cause était ignorée des médecins (élancements, picotements, démangeaisons, sensation de brûlures aux mains et aux pieds, taches isolées sur le corps, érythème avec démangeaisons sur les parties du corps serrées par une ceinture ou des jarretières). Un médecin, le Dr Reynolds, observa que tous les malades vus par lui étaient des buveurs de bière, et, comme les accidents qu'il avait eus sous les yeux lui paraissaient d'origine arsenicale, il soupçonna la bière de contenir de l'arsenic. Il fit analyser plusieurs échantillons de bière, et la présence de l'arsenic y fut constatée ; mais d'où provenait l'arsenic ? On songea alors à examiner le glucose dont se servent les brasseurs pour remplacer une partie de l'orge qu'ils devraient employer, et on apprit, après quelques recherches, qu'un fabricant de glucose se servait

de l'acide sulfurique du commerce, c'est-à-dire d'un acide obtenu par le grillage de pyrites arsenicales.

Distinctions honorifiques. — Par arrêté du 10 février 1901, ont été nommés *Officiers d'Académie* : MM. Bruhat, Gilbert, Guérin (de Guatémala), et Poulenc (Camille), membres du Syndicat des chimistes ; nous leur adressons nos sincères félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 24 août au 8 octobre 1900 (1).

303.589. — 8 septembre 1900. — **Strong**. — Perfectionnements aux méthodes et aux appareils servant à préparer et à recueillir l'ozone.

303.695. — 19 septembre 1900. — **Roubertie et Pépin**. — Fabrication du chlore par l'électrolyse du chlorure ferreux.

303.962. — 22 septembre 1900. — **Girard**. — Préparation des chlorates et perchlorates par l'électrolyse.

304.164. — 1er octobre 1900. — **Frontier**. — Procédé de fabrication économique du phosphore.

304.165. — 1er octobre 1900. — **Frontier**. — Procédé de fabrication du phosphate de chaux et des aluminates alcalins par le phosphate d'alumine.

304.344. — 8 octobre 1900. — **Brochet et Ranson**. — Procédé et appareil pour la préparation électrolytique des alcalis caustiques.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

ERRATUM

Dans l'article de M. Ferreira da Silva sur la recherche de l'acide salicylique dans les vins, n° de janvier, p. 12, 4e paragraphe, 4e ligne, lire : *9/10 de milligramme,* au lieu de : *9 milligrammes.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Balances de précision à vendre d'occasion. — S'adresser à M. Rocques, 11, Avenue Laumière.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

La fraude des beurres et la nouvelle loi belge.

Par M. Ferdinand Jean.

La loi du 4 mai 1900 et l'arrêté royal du 31 octobre 1900, adoptés en Belgique et entrés en vigueur le 1er janvier 1901, concernant la fraude des beurres par la margarine, méritent de fixer l'attention des exportateurs français. L'article 10 de cette loi est, en effet, de nature à créer d'assez graves difficultés au commerce d'exportation des beurres français.

La nouvelle loi belge prescrit l'addition, dans la margarine, lors du barattage, d'au moins 50 parties d'huile de sésame et d'au moins 1 partie de fécule de pomme de terre *déshydratée*, pour 1.000 parties de graisses ou huiles employées à la fabrication de la margarine.

L'application de cette prescription aura certainement pour résultat, en Belgique, de faciliter la recherche de la falsification et d'assurer d'une façon efficace la répression des fraudes par addition de margarine, puisqu'il suffira de constater qu'un beurre fournit, avec l'acide chlorhydrique sucré ou furfurolé, la réaction de l'huile de sésame, et qu'il montre, à l'examen au microscope, des grains de fécule, pour que l'expert puisse conclure, *en toute assurance*, à la falsification par addition de margarine.

Cette loi aura, sur la répression de la fraude des beurres, une efficacité autrement sérieuse que celle qu'on peut espérer de l'application des réglements d'administration publique qui constituent, en France, les règles officielles d'expertise pour l'analyse des beurres.

On a dû reconnaître, en effet, que les beurres, comme la plupart des produits d'ordre physiologique, peuvent présenter des caractères physico-chimiques anormaux, les faisant confondre avec des beurres margarinés à dose moyenne, d'autant plus que ni l'aspect extérieur, ni la dégustation ne permettent de distinguer un beurre normal d'un beurre anormal. Il en résulte que les constantes physiques et chimiques admises pour les beurres purs se trouvent en défaut pour certains beurres dits anormaux, qui, quoique purs, présentent les caractères de beurres margarinés. On comprend que les experts, n'ayant que très exceptionnellement le moyen de pouvoir vérifier si un beurre est anormal physiologiquement ou du fait d'une addition moyenne de

margarine, soient très réservés dans leurs conclusions et que, par suite, la grande majorité des fraudes, faites habilement, échappent à la répression.

Nous voyons, en effet, que les condamnations prononcées par le Tribunal de la Seine, par exemple, ne visent que des fraudes à 30 et 35 p. 100 de margarine, et l'on peut penser combien de fraudes à moins fortes doses passent à travers les mailles de la loi Méline, que les producteurs de beurres avaient accueillie avec tant d'enthousiasme.

Si tous les gouvernements adoptaient les réglementations de la loi belge ou allemande, la fraude des beurres par la margarine ne pourrait plus se pratiquer à peu près impunément ; malheureusement, la France et la Hollande, qui sont les principaux importateurs de beurres en Belgique, s'étant refusées à adopter cette réglementation, la Belgique a dû, pour assurer l'efficacité de la loi de 1900, adopter l'article 10, complété par l'arrêté royal en date du 31 octobre 1900.

Cet article 10 porte : « Ne peuvent être mis en vente ou expo-
« sés pour la vente *les beurres anormaux*, c'est-à-dire les beurres
« dont les caractères, sans révéler avec certitude la falsification
« ou l'altération grave, s'écartent de ceux de la généralité des
« beurres purs. »

L'arrêté royal du 31 décembre 1900 porte, article 3 : « On doit
« entendre par beurres anormaux ceux qui présentent au moins
« *deux* des caractères suivants :

« Indice de réfraction (Abbe Zeiss) à 40 degrés, supérieur à 41°.

« Température critique (alcool à 99°1), supérieure à 59 degrés.

« Densité à 100 degrés, inférieure à 0,864.

« Indice Meissl, inférieur à 25.

« Indice de Hehner, supérieur à 89,5 p. 100.

« Indice de Kœttstorfer, inférieur à 221 KOHO. »

Le même arrêté vise l'interdiction de la vente des beurres contenant plus de 18 p. 100 de matières (eau, caséine, lactose) autres que la matière grasse, et celle des beurres additionnés d'antiseptiques ou de glycérine.

En conséquence de ces prescriptions, les beurres exposés pour la vente sont soumis, par les agents du gouvernement, à la vérification sommaire (réfraction et température critique) et tout beurre ne répondant pas aux conditions prévues doit être, sur simple avis de l'agent, retiré de la vente ; ce n'est qu'en cas de refus de la part du vendeur, que des poursuites peuvent être exercées, après une expertise plus approfondie.

Il est évident que cet article 10 est anti-scientifique et de nature

à léser des intérêts honnêtes, et on ne peut qu'approuver les observations que MM. Wauters et Van Engelen ont présentées contre cette disposition.

En effet, un beurre anormal physiologiquement peut être d'excellente qualité, et aucun caractère extérieur, ni la dégustation ne permettant de le distinguer d'un beurre normal, il est contraire à toute équité de s'opposer à la mise en vente des beurres sains dits anormaux. La seule raison qu'on puisse invoquer pour excuser cet article 10 est que, sans cet article, et tant que les pays importateurs de beurres n'appliqueront pas la réglementation belge ou allemande concernant la dénaturation de la margarine, la loi du 4 mai 1900 deviendrait inefficace pour la répression de la fraude par la margarine.

Quoi qu'en ait dit le ministre belge, les beurres anormaux parrissent être beaucoup plus fréquents qu'il ne l'a déclaré à la Chambre belge.

Il résulte, en effet, d'enquêtes poursuivies en Belgique sur les beurres de 14 laiteries coopératives et de 28 fermes, et sur 262 échantillons provenant de 33 fermes, que, si les beurres des laiteries coopératives ne fournissent pas de beurres anormaux, on en a observe 5 p. 100 pour les beurres de fermes et 13,5 p. 100 pour les beurres des fermes de la région Liège, Verviers. Si, au lieu de considérer l'ensemble des échantillons prélevés au cours de toute l'année, on ne retient que les échantillons produits pendant la periode critique, c'est-à-dire pendant les mois d'août, de septembre et d'octobre, on constate, comme l'a fait remarquer M. Wauters, que les beurres anormaux s'élèvent à 11 p. 100.

En résumé, on voit que les producteurs français qui ne veulent pas s'exposer à expédier en Belgique des beurres dont la vente serait arrêtée en vertu de l'article 10, agiront conformément à leurs intérêts en faisant vérifier si leurs beurres d'exportation fournissent au moins deux des indices spécifiés dans l'arrêté royal du 31 octobre 1900.

Dosage rapide des acides gras dans les savons

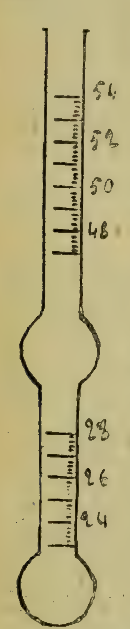
Par M. Ach. Baud.

Ce procédé est l'application de la méthode de Schmid et Boudzynsky (1) employée généralement pour doser la matière grasse du lait.

(1) *Manuel suisse des denrées alimentaires*, Berne, 1900.

L'appareil dont on se sert pour ce dosage est représenté par la figure ci-contre.

Il se compose d'un tube gradué, portant à sa partie moyenne et à l'une de ses extrémités une boule de 20 à 23 cc. de capacité.



Pour doser les acides gras du savon, on procède de la façon suivante :

On fait une solution titrée du savon à analyser.

On introduit 10 cc. de cette solution dans l'appareil ; on y ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe légèrement le mélange, pour décomposer complètement le savon.

On laisse refroidir ; la matière grasse se rassemble à la partie supérieure du liquide.

On ajoute alors 30 à 35 cc. d'éther ; on ferme l'appareil à l'aide d'un bon bouchon de liège, et on agite le tout, en évitant autant que possible de faire une émulsion.

L'éther dissout la matière grasse, et, dès que la couche éthérée s'est nettement séparée du liquide inférieur, on lit exactement le volume de la solution éthérée.

On prend, avec une pipette, un volume determiné de cette solution, et on l'introduit dans un flacon taré ; on évapore ; on dessèche à l'étuve le résidu constitué par les acides gras et l'on pèse.

Un calcul très simple donne la teneur du savon en acides gras.

Exemple : 50 gr. de savon sont dissous dans 1.000 cc. d'eau ; 10 cc. de cette solution contiennent 0 gr. 5 de savon ; on ajoute l'éther. Admettons que la ligne de séparation entre l'acide et la solution éthérée soit à la division 24,1, le niveau supérieur de cette solution étant à 52,6.

Les acides gras sont donc dissous dans 28 cc. 5 d'éther.

On a prélevé 20 cc. 3 de cette solution qui, après dessiccation, ont donné un résidu de 0 gr. 23.

Les 28 cc. 5 d'éther contenaient donc $\frac{0,23 + 28,5}{20} = 0,32$, quantité d'acides gras contenue dans 0 gr. 5 de savon ; d'où la teneur du savon en acides gras = 64 p. 100.

(1) Travail fait au Laboratoire cantonal d'analyses. (Dr Ackermann, directeur). Genève. Janvier 1901.

Sur la composition de certains jus de fruits destinés à la fabrication des confitures, sirops, etc.

Par MM. Truchon, chimiste principal, et Martin-Claude, chimiste au Laboratoire municipal de Paris.

Nous avons procédé à l'analyse de différents jus de fruits pour déterminer leur composition et particulièrement la présence ou l'absence du glucose et étudier certaines réactions dont nous parlerons plus loin.

Le dosage des sucres a été fait par la méthode de M. Sigismond de Raczkowski (1).

Les résultats sont consignés dans le tableau A placé à la page suivante :

Le tableau B est relatif à trois sortes de fruits, pour lesquels nous avons fait les dosages sur le fruit lui-même (pulpe et jus), vu la difficulté d'extraction du jus. Les résultats sont rapportés à 100 gr. de fruit.

TABLEAU B

Résultats par 100 grammes de fruit (en grammes)

	Sucre inverti	Saccharose	Degrés saccharimétriques avant invers.	Degrés saccharimétriques après invers.	Matières minérales	K^2O	Ph^2O^5	Acide citrique	Acide tartrique
Abricots......	2.64	4.15	+29°6	— 4°8	0.59	0.126	0.05	présence	présence
Reine-Claude..	8.80	0.80	— 7°	—14°	0.57	0.115	0.06	—	traces
Mirabelles	6.57	3.04	+ 5°	—20°	0.59	0.217	0.07	—	—

La recherche de l'acide salicylique à l'aide de la méthode ordinaire au perchlorure de fer ayant donné parfois des réactions douteuses dans certaines préparations (sirops, confitures, etc.), nous avons cherché à déterminer, pour chacun des jus analysés, la coloration produite à l'aide du réactif et enfin quel serait le procédé à employer pour caractériser nettement la présence ou l'absence de l'acide salicylique.

Parmi les différents tannins donnant une coloration à l'aide du perchlorure de fer après épuisement, soit par l'éther, soit par le

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1896*, p. 114.

TABLEAU A

Résultats par litre de suc (en grammes)

	Densité	Sucre inverti	Saccharose	Degrés saccharimétriques avant inversion	Degrés saccharimétriques après inversion	Acidité calculée en acide tartrique	Matières précipitables par l'alcool	Matières minérales	K^2O	Ph^2O^5	Acide citrique	Acide tartrique
Cerises hàtives.......	1040.4	83.60	»	— 9°	— 9°	4.95	3.40	3.00	0.44	0.33	faibles traces	présence
Cerises de saison.....	1055.4	96.49	»	— 16°5	— 16°5	8.46	2.40	3.88	0.97	0.21	néant	—
Fraises précoces......	1026.2	45.18	»	— 7°	— 7°	9.15	10.00	5.96	0.46	0.60	présence	traces
Fraises de saison....	1048.2	99.98	»	— 21°	— 21°	11.52	13.80	5.72	0.97	0.26	—	présence
Framboises..........	1050.3	88.19	»	— 15°	— 15°	17.82	9.60	4.32	0.86	0.32	—	—
Groseilles rouges..... (non compl. mûres)..	1040.0	63.68	»	— 11°	— 11°	28.50	8.60	5.40	1.25	0.47	—	—
Groseilles blanches...	1049.8	87.43	»	— 15°3	— 15°3	25.65	7.20	4.44	1.01	0.25	—	néant
Cassis..............	1065.5	116.60	»	— 25°	— 25°	31.44	10.80	7.20	1.63	0.66	—	présence
Pêches..............	1054.0	33.50	19.80	+ 2°5′	— 14°	6.84	7.60	4.70	0.76	0.46	—	—
Poires..............	1055.0	85.80	»	— 10°2	— 10°2	2.04	2.60	3.56	1.68	0.16	—	néant
Coings..............	1048.0	75.90	»	— 7°4	— 7°4	9.60	4.60	4.20	1.81	0.37	—	présence
Pommes..............	1068.0	102.80	6.60	— 8°	— 13°5	7.44	6.80	3.72	2.09	0.19	—	néant

mélange d'éther et d'éther de pétrole, celui contenu dans le jus de la fraise prête le plus à confusion.

Nous avons adapté à la recherche de l'acide salicylique la modification préconisée par notre collègue M. de Brévans pour la recherche de la saccharine (1), et nous avons obtenu d'excellents résultats. Le mode opératoire est le suivant :

A 100 cc. de liquide (sirop, confitures, jus de fruits étendu de de son volume d'eau) on ajoute 2 cc. environ de perchlorure de fer concentré et on rend le mélange homogène par agitation, puis on verse dans le liquide, en agitant constamment, environ 10 gr. de carbonate de chaux ; on laisse déposer et on filtre : le filtratum passe le plus souvent incolore ; on l'épuise par l'éther et, après évaporation du dissolvant, on essaie la réaction du perchlorure de fer dilué.

Par ce procédé, le jus de fraise ne nous a donné aucune réaction colorée ; le même jus, additionné d'une petite quantité (0,1 p. 1000) d'acide salicylique, a donné une forte coloration violette.

TABLEAU C

Coloration obtenue à l'aide du perchlorure de fer dilué sur le résidu de l'évaporation de l'éther avant et après le traitement.

	Jus naturel	Jus après traitement au carbonate de chaux
Cerises hâtives	vert olive	néant
— de saison	grisâtre	—
Fraises précoces	violet	—
— de saison	violet	—
Framboises	néant	—
Groseilles rouges	—	—
— blanches	—	—
Cassis	brun rougeâtre	—
Pêches	vert pomme	—
Poires	néant	—
Coings	vert foncé	—
Pommes	néant	—
Abricots	—	—
Reine-Claude	—	—
Mirabelles	—	—

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*. p. 131.

L'examen de la matière colorante de ces fruits nous a donné les résultats suivants :

TABLEAU D

	Coloration en liqueur acide (1)		Coloration en liqueur ammoniacale		Touché à l'acide sulfurique après évaporation de l'alcool amylique acide
	du jus	de l'alcool amylique	du jus	de l'alcool amylique	
Cerises hâtives.......	rouge	jaune	vert	incolore	jaune
Cerises de saison	rouge	incolore	vert	incolore	jaune
Fraises précoces.....	rouge	rose	vert	incolore	rose
Fraises de saison	rouge	rouge	vert	incolore	rose (teint soie en rose rouge)
Framboises..........	rouge	rouge	vert	incolore	
Groseilles rouges.....	rouge	incolore	vert	incolore	
Groseilles blanches...	blanc	incolore	brun	incolore	
Cassis	rouge noir	rouge	vert foncé	incolore	br. cl. (teint soie en rose)
Pêches	jaune	incolore	brun	jaune rosé	incolore
Poires...............	jaune	incolore	brun	incolore	
Coings	jaune	incolore	brun	incolore	
Pommes.............	jaune	incolore	brun	incolore	
Abricots.............	jaune	incolore	brun	incolore	
Reine-Claude	jaune	incolore	brun	incolore	
Mirabelles	jaune	incolore	brun	incolore	

(1) Acidité naturelle du jus.

Nous constatons que, parmi les colorants des fruits examinés par nous, seul le colorant de la pêche passe dans l'alcool amylique ammoniacal en jaune rosé, mais ne teint pas la soie. Aucun de ces colorants ne peut, par conséquent, être confondu avec les colorants de la houille.

Nous avons de même constaté qu'on ne peut les confondre avec les colorants artificiels le plus généralement employés (orseille, campêche, cochenille, etc.).

En résumé :

1° Aucun des jus examinés ne contenait de glucose ;

2° Pour éviter, dans les sirops ou confitures, d'obtenir des réactions douteuses en ce qui concerne la recherche de l'acide salicylique, il est nécessaire d'employer le procédé par défécation au carbonate de chaux ;

3° Les colorants naturels des fruits examinés ne peuvent être confondus avec ceux de la houille ou autres colorants artificiels.

Sur le dosage du sucre en viticulture.

Par M. A. Bernard

Directeur de la Station agronomique de Saône-et-Loire, à Cluny.

Dans le numéro du 15 octobre 1898 des *Annales de chimie analytique*, M. D. Sidersky s'exprime ainsi : « La question relative « au dosage du sucre interverti n'a fait aucun progrès depuis une « dizaine d'années, bien que son importance aille toujours en « croissant avec le progrès de la sucrerie coloniale. On fait tou- « jours usage du procédé volumétrique de Violette, basé sur la « décoloration du liquide réduit, procédé très rapide, mais « inexact et incommode ».

Qu'il me soit permis d'ajouter que les progrès réalisés depuis plus de dix ans dans l'analyse des sucres sont dus, en partie, à M. Sidersky lui-même, et portent sur l'*exactitude* principalement (plus que sur la durée qu'on augmente ainsi), mais exclusivement par le procédé pondérimétrique. C'est dire que le procédé volumétrique de Violette, paru en 1868, le seul pratique qui puisse vraiment intéresser le viticulteur, reste le seul applicable et appliqué jusqu'ici et que, malgré les besoins de jour en jour plus pressants de doser souvent le sucre, la précieuse substance à laquelle le vin devra son alcool, il y a, en réalité, plus de 30 ans qu'en viticulture on est obligé, faute de mieux, de s'en tenir à la méthode de Violette, affublée des noms les plus divers, qu'il serait fastidieux d'énumérer. C'est toujours la liqueur cupro-potassique en volume fixe, à décolorer ou à précipiter par une quantité variable de l'un des dédoublements d'un saccharose.

On comprendra facilement que nombre de chimistes, frappés par ces considérations, aient depuis longtemps l'ambition de trouver un nouveau mode de dosage, à la fois *rapide* et *exact*, et *dont le terme final soit précis ;* pour mon compte, à force de vouloir faire mieux, j'ai éprouvé tant de déceptions à chercher l'exactitude et la facilité dans le dosage du sucre que j'ai fini par m'en lasser et par ne pas demander à la méthode plus d'exactitude qu'elle n'en comporte.

Dans son *Traité d'analyse des matières sucrées*, M. Sidersky s'exprime ainsi : « Le dosage du sucre par la liqueur de Fehling « peut être effectué de trois manières différentes :

« 1° En opérant sur une quantité déterminée de réactif cuivri-
« que, qu'on réduit par un volume mesuré de liqueur sucrée,
« c'est-à-dire en maintenant constant le poids de cuivre et en
« observant le volume de la solution sucrée nécessaire pour la
« réduction complète du cuivre donné. C'est le procédé volumé-
« trique.

« 2° En opérant sur un volume déterminé de la solution sucrée,
« correspondant à un poids connu de matière soumise à l'essai,
« qu'on fait agir sur la liqueur cuivrique prise en excès, et en
« pesant le cuivre réduit. C'est le procédé gravimétrique.

« 3° En opérant comme dans la méthode précédente, mais en
« séparant le précipité formé de sous-oxyde de cuivre, qu'on re-
« dissout ensuite pour le doser au moyen de liqueurs titrées.
« C'est un procédé mixte ».

Je propose une quatrième manière et j'ajoute donc :

4° En séparant partiellement le précipité formé de sous-oxyde de cuivre, et dosant le cuivre non précipité sur une partie aliquote du filtratum bleu limpide.

C'est une analyse du cuivre *par reste* au moyen d'une liqueur titrée. On opère de la manière suivante :

1° A un volume fixe de solution sucrée réductrice, 20 cc. par exemple, (sucre de canne ayant subi l'inversion, glucose, lévulose, etc.) et de force inconnue, ajouter un volume fixe de liqueur cupro-potassique de titre connu, correspondant à 1 centig. de sucre par centimètre cube, avec cette seule condition que la liqueur cupro-potassique soit en excès.

2° Porter rapidement ce mélange à l'ébullition, de façon à ne pas évaporer d'eau d'une manière sensible.

Tout le sucre disparaîtra, brûlé pour ainsi dire par la solution cuivrique, dont une partie passera à l'état de sous-oxyde de cuivre, tandis que l'autre partie restera inattaquée sous sa forme primitive de couleur bleue.

3° Faire refroidir dans l'eau et filtrer le liquide bleu décanté ; en prendre une partie aliquote, les 3/4, 4/5, 5/6 ou les 7/8 environ, par exemple, et chercher sa nouvelle richesse en cuivre.

Par différence, on aura la quantité de cuivre réduite par le sucre.

En résumé, simple dosage par reste sur toute ou sur une partie aliquote de la liqueur cuivrique.

Mais comment opérer ce dosage de cuivre facilement et rapidement ? C'est le point délicat.

Il semble, depuis un an, que, de tous cotés, on se soit donné le

mot pour rechercher de nouveaux modes possibles de dosage du cuivre se rattachant à cette 4e manière, tellement chacun sent la nécessité de recourir à une méthode autre que celle généralement suivie depuis 30 ans. C'est ainsi que, dans les *Annales de chimie analytique*, je relève, en 8 mois, les 5 procédés nouveaux suivants, ayant tous pour but de doser l'excès de cuivre non réduit par le sucre, et se rapprochant de la quatrième méthode précédente.

M. Sidersky (1) propose d'ajouter la liqueur cupro-potassique en excès à la solution sucrée, de chauffer pendant 3 minutes, refroidir, filtrer, examiner la coloration au colorimètre de précision, en prenant, comme liquide de comparaison, un liquide traité de la même façon, sauf la réduction par la chaleur.

M. Richard Meade (2) propose de transformer le composé cuivrique en sulfate. Le cuivre est précipité à l'état de sulfocyanure cuivreux, qui est ensuite transformé en oxyde cuivreux par la potasse.

L'oxyde cuivreux est additionné de chlorure ou de sulfate ferrique, qui est réduit en partie. Le fer réduit est dosé par le permanganate, et on en déduit le cuivre.

M. Maquenne (3) ajoute à la solution sucrée un excès de liqueur cupro-potassique ; il chauffe et filtre ; il propose d'ajouter ensuite au liquide un excès d'acide sulfurique et de l'iodure de potassium.

D'après une réaction bien connue, il se forme de l'iodure cuivreux et de l'iode libre en quantité proportionnelle au cuivre non réduit. On dose cet iode libre par l'hyposulfite de soude.

M. Formanek (4) dose l'excès de cuivre par l'électrolyse.

M. L. Garnier (5) propose un procédé qui n'est que la réédition de celui de M. Maquenne, qui lui-même est l'application d'une méthode appliquée depuis longtemps au dosage du cuivre. La solution sucrée est traitée par la liqueur cupro-potassique en excès. On dose l'excès de cuivre en solution acidifiée par l'acide sulfurique avec l'iodure de potassium, l'empois d'amidon et l'hyposulfite de soude. Toutes ces méthodes sont vivement critiquées par Mohr et Classen, 3e édition française, 1888 (page 304).

D'autres auteurs ont dosé cet excès de cuivre :

1° Au moyen du monosulfure de sodium ; cette méthode, longue et peu nette, est due à Péligot. Le précipité change de com-

(1) *Annales de chimie analytique, 1898*, page 329.
(2) Même recueil, *1898*, page 389.
(3) Même recueil, *1899*, page 29.
(4) Même recueil, *1899*, page 69.
(5) Même recueil, *1899*, page 201.

position avec la température, et, même incolore, la solution peut encore renfermer du cuivre (Mohr et Classen, édition française, page 454).

2° Au moyen de la méthode colorimétrique appliquée au ferrocyanure de cuivre étendu.

3° Au moyen du protochlorure d'étain.

On peut ainsi prendre une à une toutes les méthodes connues jusqu'ici pour le dosage du cuivre. L'important est de savoir choisir la plus rapide, celle qui s'adapte le mieux à la solution extrêmement alcaline dans laquelle le cuivre entre en combinaison.

Or, après avoir essayé et vérifié ainsi toutes les méthodes connues de dosage du cuivre, je n'hésite pas un seul instant dans mon choix, et j'ai recours à la méthode dont le principe est dû à Parkes et qui consiste à doser le cuivre en solution alcaline par le cyanure de potassium.

Toutes les manipulations intermédiaires d'acidification, etc., sont ainsi évitées.

Préparation des trois liqueurs fondamentales. — Trois liqueurs sont nécessaires :

1° La liqueur cuprique ;

2° Le cyanure de potassium ;

3° La solution sucrée pour vérifier.

1° *Préparation de la liqueur cuprique.*

		en poids	en volume
1	Soude caustique en plaques	132 gr.	49 cmc. env.
	Eau	95	95
2	Sel de Seignette	346	190
	Eau	400	400
3	Sulfate de cuivre	69,2	31,5
	Eau	230	230
	Eau de lavage	4	4
		1.276 2	1.000 cc.

Dissoudre à une *douce chaleur* les solutions 1 et 2 mélangées ; d'autre part, la solution 3 étant préparée tiède, la verser lentement et par petites quantités dans le mélange des solutions 1 et 2 en agitant. Laver et compléter 1 litre à 15 degrés. Le litre a été déterminé par pesée, ou bien en un ballon jaugé de 1 litre.

Remarque. — La solution 1 équivaut à 145-150 cc. de lessive de soude à 57-59° Baumé (densité = 1,65 à 1,69).

Le mélange des solutions 1 et 2 peut être remplacé par une solution faite avec 290 gr. de tartratre neutre de potasse, dissous avec les mêmes quantités respectives de 132 et 150 gr. de soude étendue.

La liqueur ainsi préparée correspond exactement à 10 gr. de *glucose* par litre.

2° *Préparation et titrage de la liqueur de cyanure.* — On doit s'arranger de façon que le cyanure de potassium, à la température ordinaire, décolore la solution cupro-potassique à volumes égaux.

Il est plus rationnel de prendre le sulfate de cuivre cristallisé, $SO^4 Cu + 5 H^2O$, qui est très peu altérable, et de faire une solution de cyanure plus ou moins concentrée, selon l'état de décomposition de ce sel.

La réaction du cyanure sur les sels de cuivre n'est pas absolument uniforme avec des quantités variables d'ammoniaque. Il se produit alors un cyanure double de cuivre et d'ammoniaque ; du cyanogène est mis en liberté, lequel, réagissant sur l'ammoniaque libre, produit du cyanhydrate d'ammoniaque et du cyanate d'ammoniaque ou son isomère, l'urée. Enfin, l'acide cyanhydrique (nitrile formique) donne naissance à du formiate d'ammoniaque (Liebig).

On comprend qu'il est préférable de s'arranger de façon à n'avoir jamais de liqueurs bleues que par la dissolution de l'hydrate d'oxyde de cuivre dans la solution alcaline par les alcalis fixes en présence des matières organiques fixes déjà indiquées (glycérine, acide tartrique, etc.), ou en l'absence des matières organiques, comme la liqueur bleue de Soldaïni, et le moins souvent possible par l'action du carbonate d'ammoniaque, qui est un excellent dissolvant, et moins encore par l'ammoniaque. Il est, d'ailleurs, très simple de préparer la solution de cyanure répondant exactement à la solution cupro-potassique double.

Ainsi, en résumé, pour deux expériences préalables, on peut faire le mélange rigoureusement exact en prenant la solution trop faible et la solution trop forte dans le rapport établi comme ci-dessous. Les 2 solutions se décolorent à volumes égaux.

Tel est le moyen à employer quand on veut renforcer une solution affaiblie ; mais, pour abaisser le titre d'une solution trop forte, on se sert simplement d'eau ; b cc. de cyanure de potassium trop fort doivent occuper 10 cc. ; il manque donc $10-b$ cc. pour b ; pour 1cc., il manque $\frac{10-b}{b}$ d'eau et pour n cc. $\frac{(10-b)\,n}{b}$

Remarquons encore la nécessité de faire soi-même chaque année

sa solution de cyanure ; elle ne se conserverait pas pendant un an, ni même pendant un mois, sans changer de titre. Au contraire, le cyanure de potassium fondu et conservé *solide* dans un flacon bouché et préservé de l'humidité par un morceau de chlorure de calcium, comme les sucres dits anglais pour les enfants, et vendus sous le nom de sucre de pomme, sucre d'orge, etc., doit, semble-t-il, se conserver sans altération ; car il n'est alors soumis ni à l'action de l'eau, ni à celle de l'acide carbonique.

Autre remarque. — Avec un bouchon de liège, la solution jaunit rapidement ; d'autre part, avec un bouchon à l'émeri, il faut être vigilant (mais il faut l'être surtout avec la liqueur bleue et veiller souvent à ce que le bouchon ne se soude pas au goulot par l'action de l'alcali libre) (potasse ou soude).

3° *Solution sucrée pour vérifier.* — On la prépare en prenant 9 gr. 5 de sucre candi, qu'on dissout, qu'on intervertit par HCl et qu'on amène à 1 litre.

Les 3 liqueurs ainsi préparées doivent être équivalentes, c'est-à-dire qu'on doit avoir : 1 cc. liqueur bleue = 1 cc. cyanure = 1 cc. solution sucrée.

Pour s'en assurer, on met dans une fiole conique 20 cc. de solution bleue et on ajoute 10 cc. de solution sucrée.

On chauffe rapidement sur la lampe à alcool ou à feu doux sur le gaz, de façon à n'avoir pas d'évaporation sensible et on maintient l'ébullition pendant 1 minute au plus. On plonge la fiole dans l'eau froide, en la tenant inclinée et au repos ; quand le liquide est froid, on décante sur un filtre à plis ; la filtration est rapide ; on prélève 15 cc. (la moitié de 20 + 10) pour le dosage du cuivre restant au moyen du cyanure de potassium.

Sur les 20 cc. de liqueur bleue double, 10 cc. ont été réduits par la solution sucrée ; la moitié de ce qui reste, soit 5 cc., doivent être décolorés par 5 cc. de cyanure de potassium.

Dosages. — Les dosages de sucre se font de la même manière avec des solutions sucrées renfermant, au plus, après dilution, 20 gr. de sucre par litre, dont on prend 10 cc. pour 20 cc. de liqueur bleue. On vérifie de temps à autre le titre du cyanure, qu'on ramène à équivalence avec la liqueur bleue.

Mais cela n'est pas absolument *nécessaire* ; on peut se borner à chercher la valeur de chaque cc. de cyanure en liqueur bleue, et, au lieu de l'égalité : 1 cc. de cyanure = 1 cc. de liqueur bleue, on écrit que 1 cc. de cyanure = *n* cc. de liqueur bleue ; il importe peu que le cyanure de potassium soit réglé à l'égalité de volume à équivalence d'action, avec la liqueur bleue. Il suffit que celle-ci soit en excès.

En résumé, de tout ce qui précède, je tire le mode opératoire suivant :

1° Prendre un volume connu de solution sucrée à un degré convenable de dilution, en général, 10 cc. d'une solution diluée au dixième ;

2° Ajouter un volume connu de liqueur bleue, pourvu que le cuivre soit en excès. Par exemple, 20 cc. de liqueur bleue pour les moûts très sucrés et 10 cc. seulement pour les moûts peu sucrés ;

3° Porter rapidement à l'ébullition, de façon à ne pas avoir de changement sensible de volume par évaporation ; refroidir dans l'eau, la fiole étant maintenue inclinée ; l'oxydule rouge de cuivre se dépose et se rassemble vite ;

4° Décanter sur filtre le liquide limpide ; la filtration est ainsi très rapide ;

5° Prélever une partie aliquote du filtratum aussi grande que possible, 3/4, 4/5, 5/6 et même les 7/8, à volonté, et y doser le cuivre restant par le cyanure.

Avantages de cette méthode. — 1° L'unité adoptée n'est plus 5 centigr., pour doser des moûts qui renferment jusqu'à 200 gr. de sucre et même davantage, mais elle est égale à 10 ou 20 centigr. pour des moûts dilués seulement au 1/10 et non plus au 1/20. On se rapproche ainsi de la condition qu'exige toute analyse volumétrique liquide, c'est-à-dire qu'il y ait le moindre écart possible entre les volumes extrêmes.

2° Au lieu de verser 2, 3, 4 fois de la solution sucrée, porter à l'ébullition chaque fois, et de s'arrêter pour juger de la décoloration, jusqu'à ce qu'on juge l'avoir atteinte, sans l'avoir dépassée, on verse, sans hésitation, la solution sucrée et la liqueur bleue, et on chauffe tout en une seule fois, sans crainte de rien dépasser.

3° Une seule burette, celle de cyanure de potassium, reste établie à demeure ; on n'a plus à en changer autant de fois que d'analyses à faire.

4° On évite toute la série des manipulations nécessaires pour doser le cuivre en solution acide ; la liqueur bleue est très alcaline et elle passe nettement du bleu intense à la parfaite décoloration.

5° Enfin, on évite l'analyse par la méthode *inverse*, remplacée ainsi par une analyse *directe* et *par reste*.

Dosage colorimétrique des aldéhydes.

Par M. X. Rocques.

Le dosage de l'aldéhyde par colorimètrie, en mettant à profit la belle coloration violette que ce corps donne avec le bisulfite de rosaniline, est celle qui nous paraît la plus pratique et la plus rapide quand il s'agit de doser ce corps dans les eaux-de-vie qui n'en renferment que de très petites quantités.

Nous avons été amené à apporter à la préparation de ce réactif, une légère modification consistant simplement à faire le bisulfite de rosaniline en solution alcoolique, au lieu de le faire en solution aqueuse.

Le bisulfite de rosaniline alcoolique présente les deux avantages suivants : en premier lieu, il est plus stable, car on sait que l'acide sulfureux en solution alcoolique s'oxyde beaucoup moins rapidement que l'acide sulfureux en solution aqueuse ; en second lieu, l'addition à une eau-de-vie de bisulfite de rosaniline dissous dans l'alcool à 50° ne détermine pas de trouble quand on l'ajoute à une eau-de-vie chargée en éthers gras ou à une solution alcoolique renfermant des essences. Ce dernier inconvénient se présente quelquefois quand on emploie le bisulfite de rosaniline aqueux ; l'addition des 4 cc. de ce réactif aux 10 cc. de liqueur alcoolique à 50° abaisse à 35° environ le titre de cette liqueur, et, s'il y a une forte proportion d'éthers gras ou d'essences, ceux-ci se précipitent partiellement, et il est impossible, avec cette liqueur trouble, de faire une évaluation colorimétrique exacte.

Voici comment nous préparons ce réactif :

Mettre successivement dans un ballon jaugé de 250 cc. :

30 cc. de solution de fuchsine au 1/1000 dans l'alcool à 96° ;

15 cc. de solution de bisulfite de soude à 36° Baumé ;

30 cc. d'eau ;

Laisser en contact pendant 1 à 2 heures ;

Ajouter ensuite :

15 cc. d'acide sulfurique dilué au 1/3 ;

Puis compléter 250 cc. avec de l'alcool pur à 50°.

A propos d'une note sur la détermination du mouillage des vins.

Par M. L. Magnier de la Source.

Je trouve, dans le numéro du 15 février 1901 des *Annales de chimie analytique*, une note intitulée : *Détermination du mouillage des*

vins, par MM. A. Gautier, A. Chassevant et Magnier de la Source.

Cette note est la reproduction *in extenso* d'un article paru le 1er janvier 1901 dans le *Journal de pharmacie et chimie*, article dont je n'ai eu connaissance que le 1er février.

Chose bizarre ! la rédaction du *Journal de pharmacie et chimie* prétend (page 14) que l'article en question lui a été remis le 12 décembre 1900. Or, cet article n'est point un travail original, dans la véritable acception du mot ; c'est *un simple extrait* d'un rapport rédigé et signé, le 14 décembre 1900, par les trois experts nommés. Comment le *Journal de pharmacie et chimie* a-t-il pu recevoir communication, le 12 décembre, d'un rapport qui, à cette date, n'était pas encore rédigé ? (1)

Mais il y a plus.

La personne qui m'a remis, le 1er février, le numéro du 1er janvier 1901 du *Journal de pharmacie et chimie* m'a fait part de la surprise exprimée par plusieurs experts du Tribunal de la Seine, au sujet de la prétention singulière, pour ne pas dire déplacée, qu'auraient deux de leurs collègues, de vouloir leur tracer une ligne de conduite, leur imposer une marche à suivre dans leurs expertises, tout comme pourrait le faire un tribunal de superarbitres.

Les légitimes susceptibilités de nos collègues ont été éveillées par un malentendu qu'il importe de ne pas laisser subsister.

La note en question, extraite, comme je viens de le dire, d'un rapport fait, à la demande du Parquet de la Seine, par MM. Armand Gautier, Allyre Chassevant et Magnier de la Source, est la reproduction, à peu près textuelle (2), du mémoire que nous a remis, le 14 décembre, notre savant collaborateur, M Armand

(1) Pour mieux préciser, je devrais dire : Comment notre collègue, M. Chassevant, auquel nous avons donné l'autorisation, le 14 décembre, M. A. Gautier et moi, de faire un extrait de notre commun rapport et de le publier en temps opportun, c'est-à-dire après l'audience publique où le rapport serait examiné par le Tribunal, comment M. Chassevant, dis-je, aurait-il pu remettre sa note à la rédaction le 12 décembre, c'est-à-dire quarante-huit heures avant d'avoir connaissance des termes définitifs du rapport ?

Il y a certainement là une erreur de date, dont le *Journal de pharmacie et chimie* aurait mauvaise grâce à décliner la responsabilité.

Tout le monde comprendra, d'ailleurs, l'intérêt de cette rectification. Remettre à la rédaction d'un journal tout ou partie d'un rapport trois jours avant de le déposer entre les mains du magistrat instructeur, serait une grave incorrection, dont aucun de nous n'est capable.

(2) Abstraction faite, bien entendu, des grossières erreurs de copie que chacun a pu relever et corriger à la simple lecture.

Gautier. Ce mémoire, inséré sans aucune retouche dans le rapport, avait été rédigé par M. Gautier, conformément au désir exprimé par M. le Procureur de la République, dans le but de déterminer, avec plus de précision qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, les conditions dans lesquelles la règle *alcool-acide* doit être appliquée.

Il était permis, en effet, à M. Armand Gautier, mais à M. Armand Gautier seul, non seulement en raison de l'autorité que donne à sa parole la haute situation scientifique qu'il occupe, mais surtout parce que la découverte de la règle *alcool acide* lui est due, de tracer aux experts la ligne de conduite qu'ils doivent suivre dans l'application de cette règle.

J'ajouterai que M. Gautier, dont le nom ne figure pas sur la liste des experts du tribunal de la Seine, était autorisé, par cette situation même, à remplir, en lâ circonstance, le rôle de super-arbître, rôle qui ne pouvait, évidemment, convenir à une modeste personnalité comme la mienne.

Après cette rectification *de pure forme*, et pour bien indiquer qu'en ce qui me concerne, j'entends partager sans aucune réserve la manière de voir de mon savant maître au point de vue de la nécessité de soustraire de la somme alcool-acide brute la proportion exagérée d'acides volatils renfermée dans les vins piqués, il me suffira de rappeler ici ce que je disais le 3 àoût 1897 au Congrès international de chimie.

« La règle alcool-acide a été formulée par mon maître et ami « M. Armand Gautier. Lorsqu'il a fait son travail, M. Gautier « m'a prié de bien vouloir lui communiquer toutes les observa- « tions que je pourrais recueillir. C'est en partie de ces données « qu'il a tiré les maxima et les minima qui ont servi à l'établisse- « ment de la règle alcool-acide. Quand j'ai donné à M. Gautier « les chiffres qu'il me demandait, je n'ai produit aucune analyse « de vin piqué. Il est donc bien entendu que, dans la somme 12,5, « il n'entre pas d'acide acétique en dehors de la petite quantité « d'acides volatils qui existe dans tous les vins. Par suite, il me « semble juste de retrancher de la somme alcool-acide brute la « totalité des acides volatils en abaissant la limite de tolérance « et en adoptant le chiffre 12 comme minimum ».

On voit que je me montrais alors moins tolérant que ne le sont aujourd'hui MM. Gautier, Chassevant et moi-même dans les conclusions du rapport adressé à M. le Procureur de la République, puisque je n'admettais qu'une valeur de 0 gr. 50 pour les acides volatils normaux tandis qu'à l'heure actuelle, nous som-

mes d'accord pour considérer comme normale une acidité volatile correspondant à 1 gr. d'acide sulfurique monohydraté par litre de vin.

Un mot encore, et j'ai fini :

Pourquoi, dira-t-on peut-être, M. Magnier de la Source s'est-il attaché, plutôt que l'un ou l'autre de ses collègues, à mettre en relief les inexactitudss ou les malentendus de la note publiée par le *Journal de pharmacie et chimie* ? Les trois signataires de cette note ne sont-ils pas également atteints ?

A cela je répondrai que, dans les critiques qui ont été formulées, j'ai été *seul* visé ; et la chose est facile à comprendre :

La note est signée : *Armand Gautier*, *Allyre Chassevant et Magnier de la Source*. Beaucoup de personnes pensent qu'il n'en faut pas davantage pour savoir qui a rédigé le travail, qui l'a donné à imprimer, qui en a corrigé les épreuves. On s'est donc dit : « Magnier de la Source, ayant signé après ses deux collè« gues, a dû remplir les fonctions de secrétaire ; c'est lui qui a « arrêté les termes définitifs de la note ».

En cela, on s'est trompé. Mon nom n'a été inscrit le dernier au *Journal de pharmacie et chimie* que parce qu'il figurait le dernier sur l'ordonnance de M. le Procureur de la République. Mon collègue, M. Chassevant, a respecté l'ordre établi par le Parquet, et il a bien fait. Mais on comprendra que, dans ces conditions, j'attache plus d'importance que mes collègues à relever les inexactitudes et à expliquer les malentendus de l'article du *Journal de pharmacie et chimie*, article dont j'ignorais l'existence au moment où chacun le commentait déjà. — *Suum Cuique.*

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Quelques propriétés du peroxyde de sodium. — M JAUBERT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 7 janvier 1901). — Certains auteurs ont écrit que le peroxyde de sodium est blanc ; c'est inexact ; il est franchement jaune clair ; telle est la couleur des échantillons que M. Jaubert a trouvés dans le commerce et de ceux qu'il a préparés lui-même. Lorsque le peroxyde de sodium est blanc, c'est qu'il contient de l'hydrate ou du carbo-

nate, et alors, sa teneur en oxygène ne répond plus à la formule Na^2O^2.

Chauffé sur une lame d'argent, le peroxyde de sodium devient jaune foncé, puis jaune brun, pour redevenir jaune clair par refroidissement.

On peut le fondre dans un creuset d'argent ; on obtient alors un liquide de couleur brun foncé, et le creuset est fortement oxydé.

On dit encore, à tort, dans certains ouvrages, que le peroxyde de sodium tombe en déliquescence à l'air ; M. Jaubert possède, dans son laboratoire, du peroxyde de sodium qui est exposé à l'air depuis plusieurs années et qui n'est pas tombé en déliquescence.

Exposé à l'air, le peroxyde de sodium devient blanc parce qu'il se transforme en carbonate.

Pour préparer le peroxyde de sodium, M. Jaubert a oxydé, dans un courant d'oxygène pur et sec, du sodium métallique refondu, contenu dans une nacelle d'argent. Le peroxyde de sodium qui reste dans la nacelle, après l'oxydation, se présente sous forme d'une poudre jaune ; il en est de même pour le peroxyde qu'on trouve dans les parties froides de l'appareil.

Préparation d'un hydrate de peroxyde de sodium. — M. JAUBERT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 14 janvier 1901). — On sait que le peroxyde de sodium anhydre, au contact de l'eau, donne, à froid, un dégagement abondant d'oxygène ; on peut obtenir des hydrates de peroxyde de sodium plus stables et se décomposant plus difficilement.

M. Jaubert a préparé ces hydrates en mettant le peroxyde de sodium en contact, non avec l'eau, mais avec la vapeur d'eau ; il a réalisé ce contact en prenant une cloche dans laquelle il a renfermé deux capsules, dont l'une contenait du peroxyde de sodium, tandis que l'autre renfermait de l'eau ; un dispositif spécial permettait de vérifier s'il se produisait un dégagement d'oxygène. Au bout de cent heures, il ne s'était pas dégagé d'oxygène et le poids du peroxyde de sodium avait augmenté d'un tiers ; celui-ci, qui était jaune, s'était transformé en une masse blanche neigeuse. Si l'expérience était poussée trop loin, le produit obtenu était pâteux ; quand il se trouvait dans cet état, le peroxyde de sodium avait absorbé plus de deux fois son poids d'eau ; l'hydrate Na^2O^2 10 H^2O semble occuper la limite au delà de laquelle le produit cesse d'être solide et maniable.

De tous les hydrates intermédiaires qu'on peut obtenir, M. Jaubert s'est arrêté plus spécialement à celui qui a pour formule Na^2O^2, 8 H^2O, qui est soluble dans l'eau à la température ordinaire, sans donner lieu à un dégagement d'oxygène ; cet hydrate est moins soluble dans l'eau glacée, et on peut utiliser

cette propriété pour le faire cristalliser ; on l'obtient alors en paillettes nacrées, semblables à celles de l'acide borique.

L'hydrate de peroxyde de sodium se dissout dans l'eau avec un grand abaissement de température, grâce à la chaleur de fusion de ses 8 molécules d'eau de cristallisation ; même dans les acides assez concentrés, il se dissout sans notable élévation de température, en donnant des solutions d'eau oxygénée d'une stabilité remarquable.

L'hydrate de peroxyde de sodium peut être conservé pendant plusieurs mois sans autre altération qu'une légère perte d'oxygène ; mais, dès que la température s'élève, déjà entre 30 et 40 degrés, il se décompose partiellement, et il se dégage de l'oxygène. La décomposition est complète vers 80-100 degrés.

L'hydrate de peroxyde de sodium permet de préparer instantanément des solutions d'eau oxygénée chimiquement pure et de toutes concentrations (jusqu'à 30 et 35 volumes).

Oxysulfocarbonate de fer dans l'eau du Rhône. — M. CAUSSE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 décembre 1900). — M. Causse a montré (1) que l'eau du Rhône, principalement pendant les crues, contient de la cystine. Il a observé, dès 1897, que cette eau possède la singulière propriété de recolorer le réactif de Schiff (bisulfite de rosaniline) ; cette eau présente aussi d'autres réactions des adhéhydes (coloration jaune suivie de précipité ocreux, avec le réactif de Nessler ; coloration verte avec le réactif de Lebbin ; coloration rouge groseille avec la pyrocatéchine sulfurique). Toutefois, ces réactions n'ont pas lieu avec le produit de la distillation de l'eau ; les réactions de Bichmond et Boseley et celle de Trillat sont également négatives.

L'eau laisse déposer, en vase ouvert au contact de l'air, un léger précipité ocreux et perd alors les propriétés ci-dessus signalées. Portée à la température de 80 degrés, elle donne, avec le réactif de Millon neutralisé, un précipité formé de cristaux.

Le corps qui donne ces diverses réactions est l'oxysulfocarbonate de fer ; M. Causse a pu s'en assurer en préparant synthétiquement de l'oxysulfocarbonate de fer par divers procédés, consistant à faire réagir soit le sulfure de fer sur l'acide carbonique en présence du carbonate de chaux, soit l'oxysulfure de carbone sur le carbonate de chaux et le sulfate de fer.

En 1897, en 1898 et en 1899, c'est dans les mois de juin à octobre que l'eau du Rhône contenait de l'oxysulfocarbonate de fer ; en 1900, il n'a fait son apparition qu'au mois d'août ; M. Causse

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, page 450.

a constaté qu'il existe une relation manifeste, *bien qu'indirecte*, entre le degré de toxicité de l'eau et la proportion d'oxysulfocarbonate de fer qu'elle contient.

Quant à l'origine de cet oxysulfocarbonate de fer, M. Causse l'attribue à la combinaison de l'acide carbonique avec le sulfure de fer dû à la réduction des sulfates par certaines matières organiques de l'eau.

Caractérisation des alcaloïdes de l'opium par les aldéhydes éthylique et méthylique. — M. DENIGÈS, (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1900). — Si, dans un mélange de 2 à 3 cc. de SO^4H^2 avec 2 ou 3 gouttes d'une solution alcoolique d'aldéhyde éthylique au cinquième en volume, on ajoute 5 à 10 milligr. d'un des alcaloïdes de l'opium (ou de leurs sels), on obtient les réactions suivantes :

Morphine et codéine....	Coloration jaune serin, passant au jauge orangé.
Apomorphine...........	Coloration jaune franc, passant au rouge orangé.
Oxydimorphine.........	Coloration jaune, passant au vert, puis à la teinte feuille morte.
Narcotine...............	Coloration violet-rouge, puis carmin, puis rouge-sang veineux.
Narcéine...............	Teinte jaune, passant au rouge-brun, puis à l'orangé.
Papavérine.............	Coloration violette, passant au carmin, puis au rouge bordeaux.
Thébaïne	Coloration orangé foncé.

Ces réactions sont intéressantes, mais elles n'offrent pas la variété ni la spécificité de celles qu'on obtient avec l'acide sulfurique additionné de formol (aldéhyde méthylique, aldéhyde formique). Ce réactif, est préparé de la manière suivante : on prend 100 cc. de SO^4H^2 pur, exempt de substances oxydantes (produits nitrés, chlorés, etc.), auquel on ajoute goutte à goutte 2 cc. de formol commercial à 40 pour 100.

On prend dans un tube à essai 2 à 3 cc. de ce réactif ; on projette dans un tube quelques parcelles d'un des alcaloïdes ci-dessus spécifiés ou de leurs sels ; on observe alors des colorations qui varient suivant qu'on opère à froid ou que le réactif a été porté à 100 degrés avant l'addition de l'alcaloïde.

Morphine à froid.......	Coloration orangé, puis rouge-carmin, passant au violet, puis au brun.
— à 100 degrés.	Coloration bleue, passant au brun faiblement verdâtre.
Codéine à froid..........	Coloration rouge-carmin, puis violet-bleu, passant au brun-jaunâtre.
— à 100 degrés....	La teinte bleue est à peine perceptible.
Apomorphine à froid....	Coloration rouge-sang, puis rouge-violacé, puis sépia, passant ensuite au bleuté, et tendant lentement vers le vert.
— à 100 degrés.	Les colorations ci-dessus indiquées se succèdent très rapidement; la teinte verte passe au jaune-brun.

Oxydimorphine à froid..	Coloration jaune-rougeâtre, tirant sur le rouge-brunâtre, et passant au rouge-sang en moins d'une demi-heure.
— à 100 degrés.	Coloration rouge-sang immédiate, tirant sur le carmin.
Narcotine à froid........	Coloration bleu-violet, puis violet, passant successivement aux teintes sépia (ou lie de vin), jaune-rougeâtre, jaune foncé, jaune clair et rouge-sang.
— à 100 degrés...	Coloration lie de vin immédiate, puis jaune, puis rouge-sang. (La coloration passe au carmin si le mélange est replacé dans l'eau bouillante).
Narcéine à froid........	Coloration jaune, puis rouge-brun.
— à 100 degrés...	Coloration rouge foncé, passant au sépia si le mélange est maintenu dans l'eau bouillante.
Thébaïne à froid........	Coloration rouge-orangé.
— à 100 degrés...	Même coloration, tendant au rouge-brun.
Papavérine à froid......	Coloration violette, passant au rouge-violet, puis au carmin.
— à 100 degrés.	Coloration carmin immédiate.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus avec l'aldéhyde éthylique, on constate qu'ils sont très différents pour la morphine, la codéine, l'apomorphine et l'oxydimorphine, et très analogues pour la narcotine, la narcéine, la thébaïne et la papavérine. C'est qu'en effet, avec les quatre premiers alcaloïdes, la substance aldéhydique est l'agent essentiel de la coloration, tandis que, pour les quatre autres, SO^4H^2 pur, seul, suffit à donner des réactions colorées.

Il y a donc lieu de classer les alcaloïdes en deux groupes, dont le premier comprend ceux qui ne donnent aucune coloration avec l'acide sulfurique, tandis que le second comprend ceux qui donnent une coloration nette avec cet acide

Pour caractériser ces divers alcaloïdes, on procèdera donc de la manière suivante :

On prend dans un tube 2 à 3 cc. de SO^4H^2, et on y projette 1 centigr. environ d'alcaloïde ; on agite et on observe l'aspect du mélange :

1° *Le mélange prend une coloration très nette :*

A. Jaune serin, passant au violet, après addition d'une goutte de formol ; le mélange, porté au bain d'eau bouillante, devient rouge-carmin..............	*Narcotine.*
B. Jaune d'or, puis orangé, passant au rouge-brun après addition de formol......................	*Narcéine.*
C. Rouge-orangé, ne changeant pas sensiblement avec le formol..............................	*Thébaine.*
D. Violette, puis violet-rouge, passant au rouge, puis au violet avec le formol......................	*Papavérine.*

2° *Le mélange reste incolore ou prend une teinte jaune-brunâtre, très faible :*

On l'abandonne à lui-même pendant quatre à cinq minutes,

puis on ajoute une goutte de formol, et on agite ; on observe une coloration :

A. Jaune faible, se fonçant lentement ; on ajoute quelques parcelles d'alcaloïde ; on agite et on observe une teinte carmin.................... *Morphine.*
B. Jaune se fonçant rapidement ; l'addition de parcelles d'alcaloïde détermine une coloration violette, puis violet-bleu........................... *Codéine.*
C. Rouge, puis rouge-violacé, bleuâtre et sépia ; le tube étant porté dans l'eau bouillante, la teinte devient verte.................................. *Apomorphine.*
D. Rouge, passant au rouge-sang et au carmin ; le tube étant porté dans l'eau bouillante, la teinte carmin est rapidement obtenue................ *Oxydimorphine.*

Ces diverses réactions sont très sensibles ; ainsi, une goutte de laudanum donne une coloration très nette au bout de peu de temps.

Recherche de la sucramine dans les boissons et dans les substances alimentaires. — MM. BLAREZ et TOURROU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de décembre 1900). — La sucramine, qui est très soluble dans l'eau, paraît être un dérivé ammoniacal de la saccharine ; elle possède une saveur plus sucrée que cette dernière, mais elle s'en distingue en ce quelle est insoluble dans l'éther ou dans un mélange d'éther et d'essence de pétrole.

Pour la rechercher dans les boissons et dans les substances alimentaires, il est nécessaire de procéder autrement que pour la recherche de la saccharine.

Cette sucramine, lorsqu'on la chauffe avec un alcali caustique (potasse ou soude), perd de l'ammoniaque, et il se forme alors une combinaison qui présente les propriétés de la saccharine. On utilise donc cette réaction pour la rechercher. S'il s'agit d'une boisson additionnée de sucramine, on concentre le liquide, et, lorsque l'alcool est éliminé, on fait bouillir le liquide, pendant un quart d'heure environ, avec un petit excès de lessive de soude ; on laisse refroidir ; on rend le milieu légèrement acide avec l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther ; l'éther, évaporé, donne alors un résidu très sucré, qui, chauffé avec la potasse en fusion, fournit de l'acide ortho-salicylique, qu'on peut extraire et caractériser au moyen du perchlorure de fer.

Pour la recherche de la sucramine dans les substances solides, on fait macérer celles-ci dans l'eau ; on filtre, et on traite le filtratum par la lessive de soude comme il vient d'être dit.

Dosage pondéral du beurre dans le lait au moyen du sulfate de soude anhydre. — M. LE COMTE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 janvier 1901). — Pour faire le dosage

pondéral du beurre dans un lait, on épuise ordinairement, par l'éther ou tout autre véhicule approprié, l'extrait mélangé à une matière inerte, telle que le sable ; cette méthode a l'inconvénient d'être longue, et, de plus, l'intervention de la chaleur, pour la préparation de l'extrait, a pour effet d'oxyder une portion de la matière grasse.

Ces inconvénients sont évités par le procédé proposé par M. Le Comte, lequel consiste à prendre 20 gr. de sulfate de soude anhydre, qu'on triture aussi finement que possible dans un mortier et auquel on ajoute 10 cc. de lait; on triture, de manière à obtenir une masse homogène, qu'on place pendant une heure sous une cloche en verre; le sulfate de soude s'empare de l'eau du lait, et il se forme du sulfate de soude hydraté ($SO^4 Na^2$, $10 H^2O$); mais la quantité d'eau à absorber est insuffisante pour que tout le sulfate de soude anhydre soit transformé en sulfate hydraté, de sorte que la masse est un mélange de sulfate de soude anhydre, de sulfate de soude hydraté, de caséine, de sucre de lait et de beurre, mélange dans lequel le sulfate de soude joue le rôle de substance inerte; on prend alors un tube de verre effilé, long de 20 centimètres, large de 3 centimètres, et muni, vers sa pointe, d'un tampon de coton hydrophile recouvert de 2 à 3 gr. de sulfate de soude anhydre, le tout lavé à l'éther; on introduit dans le tube la masse ci-dessus obtenue en la tassant légèrement, et on l'épuise par l'éther anhydre, jusqu'à ce qu'une goutte de ce liquide ne tache plus le papier; on reçoit la liqueur éthérée dans une capsule tarée ; on laisse, d'abord, s'évaporer à la température du laboratoire; puis on achève l'évaporation au bain-marie ; l'augmentation de poids de la capsule donne le poids du beurre contenu dans 10 cc. de lait.

Cette méthode de dosage s'applique à toute espèce de lait (lait frais, lait ancien, lait bouilli, lait stérilisé). Si le lait est coagulé par la fermentation, il contient de l'acide lactique que l'éther dissoudrait ; dans ce cas, il faut prendre la précaution d'ajouter au sulfate de soude anhydre 1 gr. environ de carbonate de chaux, destiné à neutraliser l'acide lactique.

Nouveau procédé de recherche de l'huile de sésame dans les autres huiles. — M. TAMBON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 janvier 1901). — On a observé depuis longtemps que certaines huiles d'olives *pures*, traitées par le réactif Camoin (acide chlorhydrique additionné de sucre de canne), donnent la coloration rose propre à l'huile de sésame. Cette particularité a été signalée pour les huiles d'Italie, d'Algérie et de Tunisie. M. Milliau a proposé d'éviter cet inconvénient en opérant sur les acides gras de l'huile à essayer, et non sur l'huile elle-même ; ce procédé est long, et, d'autre part, les aci-

des gras de certaines huiles d'arachides donnent une coloration rosée avec le réactif Camoin.

M. Tambon propose de remplacer ce réactif par un autre, qui n'en diffère qu'en ce que le glucose pur et cristallisé remplace le sucre de canne ; ce réactif se compose de 100 cc. d'HCl et de 3 à 4 gr. de glucose ; il se conserve très longtemps sans altération.

Pour s'en servir, on mêle, dans un tube à essai bouché à l'émeri, 7 à 8 cc. de réactif et 15 cc. d'huile ; on agite et on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition ; si l'huile essayée contient de l'huile de sésame, il se produit une coloration rose avec reflet violet, passant rapidement au rouge-cerise.

On n'observe aucune coloration avec les huiles pures de Provence, de Tunisie, d'Algérie, d'Espagne, etc.

On peut, avec ce réactif, déceler la présence de 1 à 5 p. 100 d'huile de sésame dans une huile ; la coloration rose apparaît alors au bout de quelques minutes. La coloration est immédiate, si l'huile de sésame se trouve dans l'huile dans la proportion de 10 p. 100.

La coloration produite par HCl glucosé présente encore l'avantage de persister assez longtemps, ce qui n'a pas lieu avec le réactif Camoin, la coloration produite par ce réactif passant rapidement au noir.

Café de la Grande-Comore dépourvu de caféine. — M. Gabriel BERTRAND (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 21 janvier 1901). — Le café qu'on trouve dans l'île de la Grande-Comore y croît spontanément, et il a été trouvé par Humblot.

Baillon, se basant sur des différences de caractères existant entre les graines de ce caféier et les graines de *Coffea arabica*, en a fait une espèce nouvelle, à laquelle il a donné le nom de *Coffea Humblotiana* ; Froehner en fait une simple variété du *Coffea arabica*.

Lorsqu'on épuise par l'éther des graines de café ordinaire provenant, soit du *Coffea arabica*, soit du *Coffea Liberia*, on obtient, après évaporation du dissolvant, un extrait formé de matières grasses, au milieu desquelles nagent de petites aiguilles de caféine, insolubles dans le sulfure de carbone ; avec le café de la Grande-Comore, l'extrait éthéré est limpide et formé exclusivement par de l'huile ; l'extraction par la benzine ou le chloroforme ne fournit aucune trace de caféine.

Les résultats donnés par ce mode d'essai ont été confirmés par une recherche faite sur 1 kilo de grains, qui ont été moulus et épuisés par l'eau tiède ; on a obtenu ainsi 20 litres environ de liquide, qui a été traité par le sous-acétate de plomb et l'acide

sulfurique, puis ramené, par distillation dans le vide, au volume de 200 cc. ; cette solution, rendue acide par l'acide acétique, a été additionnée de chloroforme ; après agitation, on a décanté, et la liqueur chloroformique, évaporée, n'a laissé qu'une petite quantité de matières résinoïdes ; de nouveaux épuisements, après saturation de l'acide par l'ammoniaque, ont également donné des résultats négatifs, en ce qui concerne la présence de la caféine.

Etant donné que le *Coffea arabica* cultivé sur les différents points du globe, et même dans l'île de la Grande-Comore, contient toujours de la caféine, on ne peut s'empêcher d'attribuer à la composition chimique exceptionnelle du café de la Grande-Comorre la valeur d'un véritable caractère spécifique, ce qui confirme l'opinion de Baillon.

Caractère permettant de distinguer les sérines, l'ovalbumine et les sérum-globulines. — M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 novembre 1900). — Lorsqu'on ajoute du formol à une solution de sérine, dans la proportion de 15 à 20 p. 100, il ne se forme pas de précipité, et la sérine perd, au bout d'un certain temps, la propriété de se coaguler par la chaleur et par l'acide nitrique.

Comme la sérine, l'ovalbumine ne précipite pas au contact du formol, mais elle conserve la propriété de se coaguler par la chaleur et par l'acide azotique.

Quant aux sérum-globulines, le formol les insolubilise peu à peu ; les solutions concentrées donnent, au contact du réactif, un coagulum gélatineux ; les solutions étendues donnent un coagulum floconneux ou pulvérulent.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage des cyanures en présence des cyanates. — M. J. W. MELLOR (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 17). — Le cyanure de potassium commercial, employé en grande quantité pour l'extraction de l'or, contient plus ou moins de cyanates sans valeur pour la métallurgie. Il est donc intéressant de pouvoir les doser séparément. L'auteur propose le procédé suivant, basé sur les observations de Allen et Denigès.

1° On dissout 20 gr. du cyanure à analyser dans environ 100 cc. d'eau distillée. On y ajoute une solution de nitrate de chaux exempte de chlore, afin de précipiter les carbonates. Il ne faut pas employer le nitrate de baryte, à cause de l'insolubilité du cyanate de baryte. On filtre et on complète 200 cc. avec l'eau de lavage. 1 cc. contient 0 gr. 1 de cyanure.

Le précipité contient les impuretés insolubles : charbon, carbonate et sulfate de chaux, etc. On les dose de la manière habituelle.

2° On mélange 10 cc. de la solution de cyanure avec un excès d'ammoniaque aqueuse, quelques gouttes d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium et l'on titre avec une solution décinormale d'azotate d'argent ; soit *m* le nombre de cc. de solution argentique employée.

3° On ajoute une solution concentrée de nitrate d'argent à 10 cc. de la solution de cyanure, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre et on lave à l'eau glacée le mélange de cyanure et de cyanate d'argent.

On traite ce précipité par 5 cc. d'AzO^3H normal et on chauffe à 50 degrés. Le cyanate d'argent est détruit d'après l'équation :

$$AgOCAz + 2AzO^3H + H^2O = AgAzO^3 + AzH^4AzO^3 + CO^2$$

On filtre et on lave. On détermine la quantité d'AzO^3H restant à l'aide d'une solution de soude normale. Soit *n* le nombre de cc. de cette solution qu'il a fallu employer.

La quantité de cyanate de potassium p. 100 contenue dans l'échantillon est égale à 4.05 (5-*n*).

La quantité de cyanure est égale à 1.3 *m*.

Voici l'analyse d'un échantillon de cyanure :

Partie insoluble	charbon. . . .	4.35
	cendres	1.07
Acide carbonique en CO^2		4.69
« sulfurique en SO^4H^2 . . .		traces.
Chlore		traces.
Acide cyanique en CAzO		4.04
Cyanogène		32.51
Potassium.		49.00
Sodium.		1.59
Perte et humidité		1.85
		100.00

J. W.

Un nouveau minerai de cérium, la florencite. — MM. HUSSAK et PRIOR (*Engineer. and mining Jour.*, 1900). — Ce minerai, constitué par un phosphate hydraté d'alumine et des terres du groupe du cérium, a été trouvé, en petite quantité, dans les sables contenant du cinabre de Tripuhy, près d'Ouro-Preto, province de Minas-Geraes (Brésil), où il est associé avec la monazite, la xénotime, les titano-antimoniates, tels que la léwisite et la derbylite. Il a été trouvé aussi plus abondamment dans les sables diamantifères de Matta dos Creoulos, près de Diamantina,

et aussi avec les topaze jaune à Morro de Caixambu. Il se présente en cristaux rhomboédriques; clivage parfait; cassure écailleuse à conchoïdale. Dureté = environ 5; densité = 3,58. Eclat graisseux à résineux, couleur claire, jaune pâle.

Les analyses de Prior ont donné :

Anhydride phosphorique . . .	25.61
Alumine.	32.28
Oxydes du groupe cérium . . .	28.00
Oxyde de fer	0.76
Chaux	1.31
Eau	10.87
Silice.	0.48

P. T.

Essai colorimétrique du cuivre. — M. J. D. ANDLEY-SMITH (*Engineer. and min. Journ.*, 1900, p, 307). — La méthode suivante, légère modification de celle de Heine, a pour but de contrôler la série des flacons colorés, par un flacon type, préparé spécialement pour chaque série d'essais.

Les solutions sont préparées comme d'ordinaire. Un flacon type contenant 150 cc. d'eau est additionné de la quantité de SO^4H^2 ou AzO^3H employée pour chaque détermination, et d'environ 30 cc. d'ammoniaque, de façon à rendre le mélange fortement ammoniacal. On complète ensuite presque jusqu'à la marque (200 cc.), puis l'essai le plus faible est choisi d'abord et placé le long de la gamme, laquelle au commencement ne contient pas de cuivre. Une solution de cuivre titrée est alors ajoutée goutte à goutte, dans le flacon type, à l'aide d'une burette, et, après chaque addition, comparée avec l'échantillon à essayer. On répète cette opération jusqu'à obtention de 2 teintes parfaitement semblables. On lit alors sur la burette, et on calcule pour l'échantillon, connaissant la teneur en cuivre de la solution de la burette.

L'essai suivant est alors traité de la même manière, et ainsi de suite, jusqu'à la fin de la série d'essais. On trouvera alors que le volume du flacon plus coloré de la gamme est de 1 à 2 cc. plus petit que celui du type, lequel a augmenté par les additions successives de solution de cuivre.

On corrigera cela en ajoutant la quantité d'eau nécessaire à l'essai juste avant que la dernière ou les 2 dernières gouttes de la solution de cuivre aient été ajoutées au type.

La solution titrée contient 5 gr. de cuivre chimiquement pur pour 2.000 cc. de solution nitrique : 1 cc. = 0 gr. 0025 Cu.

Essai des résidus.— On fait digérer à chaud 1 gr. de matière avec 3 à 5 cc. d'AzO^3H, 3 cc. d'HCl et 5 cc. de SO^4H^2. En chauffant rapidement, on décompose le minerai, et on continue le traitement jusqu'à obtention de globules de soufre bien jaunes. On ajoute envi-

ron 30 cc. d'eau, puis un excès d'ammoniaque; on mélange soigneusement et on filtre. On lave deux fois le précipité de fer avec de l'eau ammoniacale au 1/10. On redissout à chaud dans 5 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau. On reprécipite et on filtre, en réunissant les 2 filtrats.

Essai des scories. — On fait bouillir dans une capsule 1 gr. avec 15 cc. d'eau, 5 cc. d'AzO^3H et 5 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau. On chauffe jusqu'à décomposition. Il n'est pas nécessaire de déshydrater la silice. On continue comme ci-dessus. Pour les scories riches en cuivre, il est bon de précipiter par l'ammoniaque une troisième fois.

Quand la teneur en cuivre est très faible, il se produit parfois une teinte verte résultant de la présence de matières organiques.

Dosage volumétrique du cuivre. — M. Ch. A. PETERS (*Engineer and mining Jour.*, 1900, p. 666). — L'auteur étudie la méthode de Bournemann pour la séparation du cuivre d'avec le cadmium, par précipitation du cuivre sous forme d'oxalate, en liqueur nitrique, filtration à chaud, lavage et dosage du cuivre après calcination, par les méthodes pondérales.

L'auteur conclut, après avoir essayé ces méthodes, qu'une quantité supérieure à 0 gr. 0128 d'oxyde de cuivre, sous forme de sulfate, dans un volume d'environ 50 cc., peut être séparée complètement, même en présence d'une quantité modérée d'AzO^3H, par l'addition d'un excès suffisant d'acide oxalique.

Le cuivre du précipité est ensuite dosé par redissolution, et le dosage de l'acide oxalique est fait par le permanganate de potassium.

La méthode a été appliquée à la séparation et au dosage du cuivre d'avec le cadmium, l'arsenic, le fer ou de petites quantités d'étain.

En présence d'AzO^3H, il faut, après l'addition d'acide oxalique, laisser reposer pendant plusieurs heures ou une nuit avant de filtrer ; dans les autres cas, il suffit de laisser refroidir.

La séparation du cuivre, du zinc, du bismuth et de l'antimoine, dans les conditions précédentes, n'est pas recommandable.

P. T.

Analyse des minerais d'uranium et de vanadium. — M. OLIVER P. FRITCHLE, (*Engineer. and mining Journ.*, 1900, p. 548). — Le principe de cette méthode, qui a été particulièrement appliquée à la *carnotite*, consiste à réduire les deux éléments en question avec de l'aluminium en solution sulfurique, puis à les peroxyder à l'aide d'une solution de permanganate de potassium.

Dosage de l'uranium. — On pèse 0 gr. 5 du minerai finement pul-

vérisé; on humecte avec quelques gouttes d'eau ; on ajoute 10 cc. AzO^3H, et on fait bouillir pendant une heure environ. On enlève du feu ; on dilue avec 10 cc. d'eau, puis on neutralise avec une solution saturée de carbonate de soude, dont on ajoute un excès de 5 cc.; enfin on additionne de 20 cc. d'une solution de soude caustique à 20 p. 100 ; on fait bouillir lentement pendant une demi-heure, puis on laisse reposer.

L'uranium, le vanadium et le fer sont précipités par le carbonate de soude, mais, par l'addition d'un excès modéré de carbonate de soude et d'un grand excès de soude caustique, le vanadium se dissout, tandis que l'uranium et le fer restent insolubles. L'uranium est facilement précipité par le carbonate et l'hydrate de sodium, en présence d'un sel de fer. On filtre et on lave le précipité plusieurs fois avec une solution de soude caustique. Il ne faut pas laver avec de l'eau, car le précipité d'uranium passerait à travers le filtre.

Le filtratum, essayé par le ferrocyamure de potassium, ne doit pas contenir d'uranium.

Le vanadium pourrait être dosé dans la solution, mais l'évaporation d'une semblable solution, saturée de sels de soude, serait très ennuyeuse, et les pertes par projections seraient inévitables ; il est préférable de doser le vanadium sur une prise d'essai spéciale : on dissout ensuite le précipité sur le filtre, au moyen de 20 cc. d'AzO^3H dilué de son volume et d'eau et chaud, en laissant la solution s'écouler dans le vase primitif.

On dilue avec 40 cc. d'eau ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un léger précipité permanent, puis 40 cc. d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque fraîchement préparée et chauffée légèrement pour chasser l'excès de CO^2. Cette solution dissout facilement l'uranium et laisse le fer insoluble. On chauffe pendant quelque temps, mais sans faire bouillir, car l'urarium se reprécipiterait. On filtre et on lave avec une solution à 2 p. 100 de carbonate d'ammoniaque. Le filtratum contient tout l'uranium.

Essayé par l'eau oxygénée, en solution nitrique, il ne doit pas donner la coloration rouge du vanadium.

On ajoute lentement 20 cc. de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, et on fait bouillir jusqu'à production de fumées blanches d'acide sulfurique. On refroidit ; on dilue à 100 cc., puis on ajoute une demi-douzaine de rognures d'aluminium, et on fait bouillir pendant une demi-heure, jusqu'à ce que la solution jaune devienne verte. On remplit avec de l'eau et on décante dans un autre vase ; on lave par décantation, et la solution uraneuse chaude est titrée avec une solution de permaganante de potassium.

Le fer est titré sur le précipité obtenu précédemment, redissous dans SO^4H^2 et dosé au permanganate.

Dosage du vanadium. — On pèse 0 gr. 5 de minerai ; on ajoute

quelques gouttes d'eau, 10 cc. AzO^3H et 10 cc. SO^4H^2. on fait bouillir jusqu'à production des fumées blanches ; on refroidit et on dilue ; on ajoute des fragments d'aluminium et on fait bouillir pendant une demi-heure ; on réduit ainsi l'uranium, le vanadium et le fer ; on remplit le flacon avec de l'eau ; on lave ; on chauffe et on titre avec le permanganate de potassium. Le chiffre obtenu en retranchant du chiffre de réduction totale les nombres obtenus précédemment pour l'uranium et le fer, donne la quantité de permanganate exigée pour l'oxydation du vanadium.

La fin de la réaction, dans ce dernier dosage, est lente, et le permanganate doit être ajouté peu à peu, jusqu'à coloration rose permanente.

Les changements de teinte, dans ce dernier cas, sont les suivants : pourpre, bleu, vert, jaune et enfin rose. L'auteur préfère l'aluminium au zinc ou à l'acide sulfureux, comme réducteur.

Connaissant le titre en fer de la solution de permanganate de potassium, les facteurs de conversion sont respectivement, pour l'uranium et le vanadium : $\frac{120}{56}$ et $\frac{51,1}{112}$.

P. T.

Analyse rapide des minerais de tungstène. — M. H. BORNTRÆGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900. p. 361). — Les minerais les plus répandus sont les tungstates de fer et de manganèse, mélangés avec de nombreux métaux étrangers, tels que ; Sb, As, Sn, Pb, Co, Ni, Cu, traces d'or, Mo.

L'auteur recommande de fondre 1 gr. du minerai finement pulvérisé avec 10 gr. de càrbonate de soude. On reprend par l'eau ; on filtre et on calcine le résidu.

En retranchant ce résidu de 100, on obtient l'acide tungstique à 5 p. 100 près, ainsi que de nombreuses analyses l'ont démontré.

Voici la composition moyenne de ce résidu insoluble.

Silice et gangue. . . .	38	p. 100
Alumine et fer	48,6	—
Acide tungstique . . .	4,7	—
Sb^2O^3.	4,5	—
SnO^2	0,5	—
CuO	2,3	—
NiO + CoO	4	—
CaO + MgO	traces	
	102,6	

Pour doser exactement l'acide tungstique, on opère de la façon suivante :

On fond 1 gr. de minerai, finement pulvérisé, avec 10 gr. de carbonate de soude, pendant 1 heure. On épuise par de l'eau

bouillante, de manière à faire 200 cc.; on filtre et on prend 100 cc. (soit 0 gr. 5 de substance), qu'on verse dans un mélange de 15 cc. de AzO^3H et de 45 cc. d'HCl concentrés ; on évapore à siccité dans une large capsule de porcelaine ; on reprend par un mélange de 100 gr. de sel ammoniac, 100 gr. d'HCl concentré et 1 litre d'eau. On filtre ; on dissout le résidu (qui, à part l'acide tungstique, contient encore de la silice et de l'oxyde d'étain) dans l'ammoniaque à chaud. Après avoir lavé ce résidu avec l'ammoniaque, on verse de nouveau la solution dans un mélange de 15 cc. d'AzO^3H et 45 cc. d'HCl ; puis on évapore à siccité.

L'acide tungstique ainsi obtenu est pesé après calcination.

On procède de même pour les analyses de tungstène métallique, mais on effectue la fusion avec un mélange de carbonate de soude et de salpêtre. On opère de la même façon pour les alliages de tungstène avec le fer, le cuivre ou le nickel.

La précipitation par le nitrate mercurique ne donne pas de bons résultats, parce que la liqueur passe facilement trouble.

J. W.

Les sulfocyanures de cuivre et d'argent en analyse pondérale. — M. R. G. VAN NAME (*Engineer and mining Journal*, 1900, p. 758). — L'auteur rappelle l'attention sur les anciens travaux de Rivot et de Frésénius ayant trait au dosage du cuivre sous forme de sulfocyanure. L'écueil, dans cette méthode, était la pesée sur filtre taré. L'auteur tourne la difficulté en faisant la filtration et la pesée sur de l'amiante contenue dans un creuset en platine perforé, et il vérifie la méthode de la façon suivante : une quantité convenable d'une solution titrée (par électrolyse) de sulfate de cuivre est mesurée, puis diluée. On ajoute quelques cc. d'une solution saturée de bisulfite d'ammonium, puis le cuivre est précipité par un excès de sulfocyanure d'ammonium. Le précipité, après dépôt complet, est recueilli sur l'amiante, dans un creuset taré lavé à l'eau froide et séché à 110 degrés, jusqu'à poids constant. Le temps requis pour la dessiccation est généralement de 2 à 3 heures.

SO^4H^2 libre en excès augmente le temps de dépôt, mais n'apporte aucune inexactitude. Il en est de même pour HCl. Cette méthode est bien moins influencée par la présence des autres métaux que les autres procédés pondéraux et peut être appliquée directement avec de bons résultats dans certains cas où la méthode électrolytique et celle à l'oxyde nécessiteraient des séparations préalables. Le sulfocyanure d'argent, contrairement à ce qui a lieu pour le sulfocyanure de cuivre, est soluble dans un excès de sulfocyanure alcalin. L'auteur propose le dosage de l'acide sulfocyanique par un excès de nitrate d'argent.

P. T.

Essai de l'iodure de potassium. — M. T. S. BARRIE (*Pharmaceutical Journal*, 1900, t. II, p. 58). — Cet essai est basé sur le principe suivant : si, dans une solution renfermant des iodure, chlorure et bromure de potassium, on ajoute une solution à 5 p. 100 de bichromate de potasse et une solution à 10 p. 100 de SO^4H^2, l'iode seul est mis en liberté ; on l'extrait par un dissolvant quelconque (sulfure de carbone, toluol ou tout autre), et on le dose avec l'hyposulfite de soude décinormal.

On prend 5 décigr. de l'iodure à essayer, qu'on dissout dans 20 cc. d'eau dans un entonnoir à séparation ; on ajoute 10 cc. de bichromate de potasse à 5 p. 100 et 10 cc. de SO^4H^2 à 10 p. 100 ; après trois ou quatre minutes, on ajoute 60 cc. de toluol, et l'on agite vigoureusement ; on sépare le toluol ; on le lave à l'eau ; on épuise les eaux mères et le liquide primitif avec une nouvelle quantité de toluol, qu'on ajoute au précédent, s'il est encore coloré en violet ; on titre la solution à l'hyposulfite. A. D.

Caractérisation de la monazite. — M. O.-A. DERBY (*American Journ. of Science*). — Un simple granule de monazite peut être rapidement et sûrement identifié en l'humectant avec SO^4H^2 sur un morceau de verre et chassant ensuite l'acide par chauffage sur une lampe à alcool.

La cristallisation caractéristique du cérium en groupes sphériques d'aiguilles rayonnées ou en cristaux isolés ayant la forme de graines de concombre, peut être ordinairement observée après cette opération dans l'anneau de substance évaporée entourant le grain, et mieux encore en ajoutant une goutte d'eau et évaporant dans un exsiccateur.

Une autre goutte d'eau, ajoutée à la même préparation avec un peu de molybdate d'ammoniaque, donne nettement la réaction de l'acide phosphorique.

Les réactifs sont introduits sur la boucle d'un fil de platine. On évite un excès.

Les mêmes opérations sont observées avec le phosphate double d'alumine et de cérium, récemment découvert, la *florencite* de Hussak et Prior. On le distingue par sa forme cristalline et son clivage.

La forme micro-cristalline bien connue des sulfates de cérium et d'yttrium permet d'éviter toute confusion avec l'*enotime*.

Les silicates solubles contenant du zirconium peuvent aussi donner des formes très semblables par SO^4H^2, mais on les distingue par l'absence d'acide phosphorique.

L'essai de Florence, par cristallisation, dans une perle au chalumeau, exige d'une demi-douzaine à une douzaine de cristaux de taille ordinaire et donne de meilleurs résultats avec le sel de phosphore qu'avec le borax, ou l'acide phosphorique exerce une

même influence, quoiqu'on puisse obtenir, avec de la patience, les cristaux caractéristiques du cérium.

Lorsque les cristaux sont transparents, le micro-spectroscope donne de bons résultats en constatant les bandes d'absorption du didyme, soit par lumière réfléchie, soit par lumière transmise.

P. T.

Analyse chimique des terres. — M. G. BERJU (*Die landwirts. Versuchs-Stationen*, 1901, f. I-II, p. 19). — L'auteur s'est proposé de rechercher les conditions d'essai des terres par la solution d'acide citrique à 1 p. 100. Les résultats varient selon que le contact est prolongé plus ou moins longtemps et que l'agitation est plus ou moins vigoureuse. Pour obtenir des résultats comparables, il convient de prendre, pour les essais, des quantités proportionnelles à 100 gr. de terre et 1 litre de solution citrique. Après la mise en contact, on agite pendant 6 heures au moyen de l'appareil de Wagner ; on laisse reposer jusqu'au lendemain et on recommence à agiter pendant 2 heures ; après ce temps, on peut filtrer la solution et procéder au dosage de l'acide phosphorique, de la potasse et de la chaux solubilisés.

On n'obtiendrait pas les mêmes résultats en agitant pendant 8 heures consécutives.

Certains sols cèdent plus difficilement leur acide phosphorique; la potasse des terres argileuses ou argilo-siliceuses ne se dissout pas facilement dans l'acide citrique à 1 p. 100 ; dans ce cas c'est la force d'absorption du sol qui retient une partie de la potasse assimilable.

S. E.

Préparation et composition du vin de Marsala. — G. MORPURGO (*Giornale di farmacia di Trieste*, 1900, p. 69). — Le vin de Marsala est un vin de Sicile mélangé à du moût cuit et alcoolisé. L'auteur indique le mode opératoire employé pour fabriquer ce vin et donne les analyses de quelques échantillons types.

Densité à 15 degrés	de 0.9955	à	1.019
Polarisation en degrés Wild . .	— 1°20	à	— 6°55
Alcool pour 100 en volume . .	16.44	à	24.22
Extrait total sur 100 cc.	5.17	à	10.66
— pur — . .	2.87	à	3.41
Sucre réducteur — . .	2.25	à	7.50
Matières minérales — . .	0.265	à	0.397
Acidité totale — . .	0.582	à	0.721
Acidité volatile — . .	0.114	à	0.172
Plâtrage — . .	2 gr. environ.		

A. D.

Recherche de petites quantités de sucre dans l'urine. — M. F. ESCHBAUM (*Pharmaceutische Zeit.*, 1900, p 288.) — L'auteur recommande, pour rechercher de petites quantités de sucre dans l'urine, la formation de l'osazone décrite par Émile Fischer. Le mode opératoire est le suivant :

On place dans une éprouvette volume égal de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de soude cristallisé ; on remplit avec de l'urine et on agite jusqu'à ce que les substances soient dissoutes ; on place alors l'éprouvette dans un bain-marie renfermant de l'eau chaude, et on laisse le tout en repos jusqu'à complet refroidissement de l'eau du bain-marie ; la présence du sucre donne lieu à la production de petits cristaux d'osazone, qu'on peut déceler au microscope.

Si l'urine sur laquelle s'effectue cet essai est alcaline, il est nécessaire de détruire cette alcalinité par quelques gouttes d'acide acétique.

La présence de l'albumine n'exerce aucune influence sur la réaction. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

L'alcool et l'alcoolisme, par MM. les Drs TRIBOULET et MATHIEU. 1 vol. de 251 pages de la bibliothèque de la Revue générale des sciences. Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 5 fr. — Ce livre est fort intéressant, non seulement parce que le sujet qui y est traité est de ceux qui ne peuvent laisser indifférent, mais aussi parce que les auteurs l'ont traité d'une manière scientifique, évitant les raisons de sentiment, les opinions tendancieuses, appuyées sur des statistiques douteuses, ne s'appuyant, en un mot, que sur les faits connus. Ils n'ont pas traité tout ce qui concerne les rapports de l'alcoolisme avec la pathologie mentale, sujet qui fera l'objet d'un travail spécial.

Le chapitre premier donne des notions générales sur l'histoire de l'alcool et des boissons alcooliques, et des liqueurs.

Le second chapitre est relatif à la toxicologie des alcools et des diverses boissons alcooliques.

Le troisième chapitre traite de la partie physiologique et le quatrième de la partie pathologique.

Enfin, dans le dernier chapitre, les auteurs étudient la législation et les mesures qui pourraient être prises pour enrayer les progrès de l'alcoolisme.

Tableaux d'analyse de l'eau, du vin, du lait et de l'urine, par M. F. BAUCHER (Pelliot et Hofman, 26, rue du Roi de Sicile, Paris). — M. Baucher a résumé, dans ces tableaux, les opérations analytiques qu'on doit effectuer.

Le tableau I (chimie de l'eau) donne les méthodes à employer pour les divers dosages, ainsi que les limites entre lesquelles doivent se trouver les divers éléments dosés pour que l'eau puisse être déclarée potable. L'examen bactériologique est traité d'une manière aussi complète que l'examen chimique.

Le tableau II (chimie du vin) indique et résume les principales recherches chimiques et micrographiques qu'on doit effectuer dans une analyse de vin.

Le tableau III (chimie du lait) fournit les mêmes renseignements pour le lait. L'auteur indique la manière de tirer des conclusions de l'analyse.

Enfin, le tableau IV est relatif à la chimie de l'urine.

Nous sommes convaincu que ces tableaux, dressés avec soin et compétence, rendront des services aux personnes désireuses de se familiariser avec les analyses des diverses substances qui y sont traitées.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Arrêté fixant la marche à suivre pour rechercher la densité originelle des bières. — Nous croyons devoir publier l'arrêté suivant, paru dans le *Journal officiel* du 29 janvier :

Le ministre des finances.

Vu l'article 12 de la loi du 30 mai 1899 ;

Vu le paragraphe 4 de l'article 26 du décret du 30 mai 1899 ainsi conçu :

« Un arrêté ministériel, rendu après avis du Comité consultatif des arts et manufactures, déterminera la marche à suivre pour reconstituer la densité originelle, à l'état de moûts, des bières présentées à l'exportation » ;

Vu l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures en date du 12 décembre 1900 ;

Sur le rapport du directeur général des contributions indirectes.

Arrête :

Art. 1er. — Pour rechercher la densité originelle des bières à l'état de moûts, le mode opératoire indiqué ci-après doit être suivi :

A. — Mesurer exactement, à la température de 15 degrés, dans une fiole jaugée, 250 centimètres cubes de bière ;

Transvaser ces 250 centimètres cubes de bière dans un ballon en verre de 500 centimètres cubes, laver à deux reprises la fiole avec 10 centimètres cubes d'eau distillée et joindre ces eaux de lavage à la bière ;

Relier le ballon à un serpentin maintenu dans l'eau froide ; chauffer avec lenteur, surtout au début, pour empêcher la mousse de déborder ;

Recueillir le liquide qui distille dans la fiole jaugée, arrêter la distillation lorsque le volume atteint 170 à 175 centimètres cubes ; compléter le volume de 250 centimètres cubes, à la température de 15 degrés, avec de l'eau distillée ;

Agiter, verser le liquide dans une éprouvette en verre de 30 centimètres de hauteur et de 36 millimètres de diamètre, prendre le titre à 15 degrés au moyen de l'alcoomètre divisé en 1/5 de degré ;

Noter le degré à cette température et le rapprocher de la table C annexée au présent arrêté ; le chiffre correspondant représente la densité ou poids spécifique du moût transformé en alcool ;

B. — Verser dans la fiole de 250 centimètres cubes le résidu de la distillation qui se trouve dans le ballon ; laver le ballon deux ou trois fois avec 10 ou 15 centimètres cubes d'eau distillée et compléter de volume de 250 centimètres cubes à 15 degrés ;

Agiter, verser le liquide dans l'éprouvette ;

Plonger dans ce liquide à 15 degrés le densimètre et noter le degré à cette température.

C. — Ajouter à la densité trouvée, d'après la table C pour le produit de la distillation, le degré qu'accuse au densimètre le résidu de la distillation ; la somme de ces deux chiffres représente la densité originelle ou le poids spécifique originel de la bière essayée.

Art. 2. — Le présent arrêté sera inséré au *Journal officiel* et notifié à M. le directeur général des contributions indirectes qui est chargé d'en assurer l'exécution.

Fait à Paris, le 24 janvier 1901. J. Caillaux.

Table C. — *Indiquant la correspondance entre la force alcoolique des bières et le poids spécifique de la portion des moûts primitifs transformés en alcool (Annexe à l'arrêté ministériel du 24 janvier 1901).*

DEGRÉS alcooliques des bières.	DEGRÉS au-dessus de 100° du poids spécifique primitif du moût transformé.	DEGRÉS alcooliques des bières.	DEGRÉS au-dessus de 100° du poids spécifique primitif du moût transformé.
0.1	0.04	3.4	1.97
0.2	0.09	3.5	2.03
0.3	0.14	3.6	2.10
0.4	0.19	3.7	2.16
0.5	0.24	3.8	2.22
0.6	0.28	3.9	2 29
0.7	0.33	4.0	2.34
0.8	0.39	4.1	2.41
0.9	0.44	4.2	2.48
1.0	0.50	4.3	2.54
1.1	0.55	4.4	2.61
1.2	0.61	4.5	2.67
1.3	0.66	4.6	2.74
1.4	0.72	4.7	2 79
1.5	0.78	4.8	2.86
1.6	0.84	4.9	2.92
1.7	0.90	5.0	2.98
1.8	0.96	5.1	3.05
1.9	1.02	5.2	3.12
2.0	1.09	5.3	3.18
2.1	1.15	5.4	3.25
2.2	1.22	5.5	3.32
2.3	1.28	5.6	3.39
2.4	1.35	5.7	3.46
2.5	1.41	5.8	3.53
2.6	1.48	5.9	3.60
2.7	1.53	6.0	3.67
2.8	1.60	6.1	3.74
2.9	1.66	6.2	3.81
3.0	1.72	6.3	3.88
3.1	1.78	6.4	3.95
3.2	1.84	6.5	4.02
3.3	1.91	6.6	4.08

DEGRÉS alcooliques des bières	DEGRÉS au-dessus de 100° du poids spécifique primitif du moût transformé	DEGRÉS alcooliques des bières	DEGRÉS au-dessus de 100° du poids spécifique primitif du moût transformé
6.7	4.15	9.4	5.83
6.8	4.21	9.5	5.88
6.9	4.27	9.6	5.94
7.0	4.34	9.7	6.00
7.1	4.40	9.8	6.07
7.2	4.47	9.9	6.13
7.3	4.52	10.0	6.19
7.4	4.58	10.1	6.26
7.5	4.64	10.2	6.33
7.6	4.70	10.3	6.38
7.7	4.76	10.4	6.44
7.8	4.82	10.5	6.51
7.9	4.88	10.6	6.57
8.0	4.95	10.7	6.63
8.1	5.01	10.8	6.70
8.2	5.08	10.9	6.76
8.3	5.15	11.0	6.82
8.4	5.21	11.1	6.89
8.5	5.27	11.2	6.96
8.6	5.34	11.3	7.02
8.7	5.40	11.4	7.09
8.8	5.47	11.5	7.16
8.9	5.53	11.6	7.23
9.0	5.59	11.7	7.29
9.1	5.64	11.8	7.36
9.2	5.71	11.9	7.43
9.3	5.77	12.0	7.50

Arrêté fixant la marche à suivre pour déterminer le rendement en degrés-hectolitres des maltose, maltine, etc., introduits en brasserie. — L'arrêté qui précède est suivi, dans le même numéro du *Journal officiel*, de l'arrêté, ci-dessous.

Le ministre de finances,

Vu les articles 6 à 17 de la loi de finances du 30 mai 1899 ;

Vu les paragraphes 7 et 8 de l'article 20 du décret du 30 mai 1899, lesquels sont ainsi conçus :

« Le service déterminera la valeur en degrés-hectolitres des autres matières (des succédanés du malt autres que les glucoses et les métasses) lors de leur introduction en brasserie ; le brasseur sera tenu de fournir la balance et l'éprouvette jaugée nécessaires.

« Un arrêté ministériel, rendu après avis du Comité consultatif de arts et manufactures, fixera la marche à suivre pour cette détermination » ;

Vu l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures, en date du 12 décembre 1900 ;

Sur le rapport du directeur général des contributions indirectes,

Arrête :

Art. 1er. — Pour déterminer le rendement en degrés-hectolitres des maltose, maltine, sucs végétaux et autres substances sucrées analogues, introduites en brasserie, le service des contributions indirectes doit suivre la méthode indiquée ci-après ;

Faire dissoudre 100 grammes du produit dans 75 à 80 centilitres d'eau distillée. La dissolution opérée, compléter le volume à un litre, mesuré à la température de 15 degrés, et évaluer à cette même température l'indication donnée par le densimètre.

Cette indication fournit, en degrés-hectolitres et en dixièmes de degré, le rendement afférent à 10 kilogrammes du produit essayé.

Art. 2. — Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* et notifié à M. le directeur général des contributions indirectes, qui est chargé d'en assurer l'exécution.

Fait à Paris, le 24 janvier 1901. J. Caillaux.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 8 octobre au 29 octobre 1900 (1).

304.481. — 13 octobre 1900. — **Zühl et Walter.** — Procédé pour la fabrication de produits de condensation des aldéhydes aromatiques avec les anilines.

304.695. — 19 octobre 1900. — **Walter.** — Procédé pour préparer des aldéhydes aromatiques.

304.711. — 20 octobre 1900. — **Peniakoff.** — Procédé de séparation du fer des bauxites ou autres composés ferro-alumineux.

304.720. — 20 octobre 1900. — **Limb.** — Nouveau procédé de réduction des manganites de baryte, en vue de l'obtention du carbure de baryum et du manganèse métallique.

304.929. — 29 octobre 1900. — **De Vulitch.** — Procédé de fabrication du carbure de calcium.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE très sérieux, ayant fait ses études dans laboratoire de recherches de l'Université, sortant de sucrerie, cherche emploi dans industrie ou laboratoire agricole. — S'adresser au bureau des *Annales* aux initiales E. D.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une importante cause d'erreur dans l'emploi du procédé Kubel-Tiemann appliqué au dosage des matières organiques dans les eaux potables.

Par M. Duyk,

chimiste du ministère des finances et des travaux-publics de Belgique.

La méthode au permanganate de potasse est celle qu'on adopte de préférence dans les laboratoires, pour déterminer, avec une approximation suffisante aux besoins ordinaires, la richesse d'une eau en matières organiques oxydables. Elle est basée, comme on sait, sur la propriété que possèdent ces dernières de réduire le *caméléon minéral*, qui leur fournit, en retour, la quantité d'oxygène nécessaire pour leur combustion complète.

Le mode opératoire indiqué dans le principe par Kubel-Tiemann, auteur de la méthode, a peu changé; tout au plus a-t-il été modifié dans ses détails, selon que les opérateurs désirent atteindre plus ou moins fortement la molécule organique. Pour la clarté de cet exposé, je décrirai sommairement la marche analytique que j'ai adoptée dans la pratique courante et à l'aide de laquelle j'ai effectué les différentes expériences qui sont indiquées plus loin :

On introduit, dans un matras parfaitement propre, 200 cc. de l'eau à essayer, et, dans un autre, un même volume d'eau distillée exempte de matière organique, laquelle servira de témoin. On ajoute, dans chacun des deux flacons, 10 cc. d'acide sulfurique pur dilué au quart et 2 cc. 5 de solution décinormale de permanganate potassique, dont le titre aura été préalablement vérifié. On fait bouillir les liquides pendant dix minutes exactement; on refroidit à 30 degrés dans un courant d'eau froide ; on ajoute de part et d'autre 20 cc. d'une solution étendue de sulfate ferreux (sulfate ferreux, 5 gr., acide sulfurique concentré 20 cc., eau distillée 1000 cc.; cette solution se conserve fort bien) ; les liquides, primitivement troubles et colorés, deviennent incolores ; on les additionne de permanganate décime coulant goutte à goutte d'une burette graduée, jusqu'à obtention d'une teinte légèrement rosée, persistante.

Du nombre de cc. de permanganate exigé par l'eau examinée, on déduit celui correspondant au liquide témoin, et l'on obtient

ainsi le volume de liqueur décinormale correspondant à 200 cc. de la prise d'essai et partant (en multipliant par 0 gr. 00082) la quantité d'oxygène correspondant à la matière oxydable.

Si l'on veut traduire ces chiffres en matière organique, comme on le fait d'habitude empiriquement, il suffit de multiplier le nombre de cc. de permanganate par 0 gr. 00318, et le produit obtenu par 5.

Nous rappellerons ici que Schulze, Pouchet et d'autres chimistes préfèrent faire agir d'abord le permanganate en milieu alcalin ; l'opération se termine néanmoins de la même façon que dans la méthode de Kubel, c'est-à-dire qu'on acidifie les liqueurs au moyen de l'acide sulfurique, avant d'y verser la liqueur décime de permanganate.

A la vérité, le procédé Kubel, tout commode qu'il soit, ne saurait fournir que de simples indications relativement à l'état plus ou moins grand de pollution des eaux. La présence de certaines substances avides d'oxygène, telles que les nitrites, les sulfures, les sels ferreux, peuvent constituer autant de causes d'erreur, au reste bien connues, et dont il y a lieu de tenir compte lors de l'interprétation des résultats de l'analyse.

Mais il est une autre source de méprise, qui, à ma connaissance, n'a pas été signalée jusqu'ici à l'attention des chimistes et qui acquiert, à mon avis, une très grande importance dans les cas où il s'agit d'eaux provenant du voisinage de la mer ; je veux parler de l'influence fâcheuse exercée sur le permanganate par le chlorure de sodium dont ces eaux sont ordinairement chargées.

J'ai été amené à faire cette constatation au cours d'expertises répétées que j'ai eu l'occasion d'entreprendre sur les eaux destinées à l'alimentation de la ville d'Ostende et qui, avant d'être livrées à la consommation, sont actuellement filtrées et stérilisées par le système Howatson-Bergé. Toujours les échantillons soumis à mon examen accusaient de *fortes* teneurs en matières organiques, qui ne paraissaient guère être en conformité avec d'autres éléments d'appréciation ; au surplus, l'analyse bactériologique avait montré la pauvreté relative des mêmes échantillons en espèces microbiennes (de 600 à 1000 par cc.).

Il ne fallait pas réfléchir bien longuement pour être amené à attribuer *a priori* la cause de ces mécomptes à l'action de l'acide chlorhydrique (provenant du chlorure de sodium de l'eau) sur le permanganate de potasse, ou plus exactement sur l'acide permanganique.

Lorsque, en effet, l'on met ces deux composés en présence, le permanganate est détruit, et il se forme, aux dépens de l'acide

chlorhydrique, du chlore ou de l'acide hypochloreux et de l'eau, et du chlorure manganeux incolore reste en solution. Ce phénomène, bien connu des chimistes, se manifestait-il avec autant de facilité dans les milieux aussi dilués ? L'expérience m'a permis de vérifier le bien fondé de cette hypothèse ; elle m'a montré, en effet, que de l'eau distillée renfermant moins de un millième de chlorure sodique, absorbe, après acidification préalable au moyen de l'acide sulfurique, des quantités notables de permanganate, qui se décolore tant qu'il reste au sein de la liqueur, une trace d'acide chlorhydrique libre ; la chaleur favorise la réaction.

En soumettant cette eau salée à la méthode de Kubel, telle qu'elle a été décrite précédemment, on obtient les résultats suivants :

	Quantité de permanganate absorbé par 1 litre d'eau
Eau distillée	0 cc. 10
Eau distillée additionnée de 1 p. 1.000 de chlorure sodique fondu. . . .	4 cc. 50
Eau distillée additionnée de 0,10 p. 1000 de chlorure sodique fondu.	0 cc. 75

L'action perturbatrice du chlorure de sodium était démontrée par ce seul essai ; j'ai voulu m'assurer qu'elle persistait dans des eaux alimentaires, non salées naturellement, mais auxquelles avaient été ajoutées préalablement des proportions variables de chlorure sodique.

	Quantité de permanganate absorbé par 1 litre d'eau
I. Eau prélevée à Bruxelles	1 cc.
II. La même, additionnée de 0 gr. 50 p. 1.000 de chlorure de sodium.	3 cc.
III. Eau prélevée à Bruxelles.	0 cc. 50
IV. La même, additionnée de 1 p. 1.000 de chlorure de sodium.	7 cc. 75

Ces expériences sont concluantes ; elles démontrent que, pour les eaux tant soit peu chlorurées (eaux du littoral maritime, eaux d'égouts et de *servage*), devant être examinées au point de vue des matières organiques, il faut, préalablement aux opérations de la méthode au permanganate, éliminer le chlorure de sodium qu'elles renferment.

Le procédé suivant m'a donné les résultats les plus satisfai-

sants ; il est basé sur la propriété que possède l'*oxyde d'argent* de précipiter à l'état de chlorure argentique tout le chlore contenu dans une eau.

On additionne l'eau à examiner d'un excès d'oxyde d'argent humide ; on laisse en contact pendant une heure ou deux, en ayant soin d'agiter de temps à autre ; on laisse reposer le mélange ; on décante un volume convenable du liquide limpide surnageant le précipité ; par précaution, on peut rechercher, dans une prise d'essai, la présence de quelque trace de chlore ayant échappé à l'action de l'oxyde d'argent, auquel cas on verserait le liquide sur une nouvelle quantité du réactif.

L'eau ainsi privée de chlorures se prête très bien à l'emploi de la méthode Kubel-Tiemann ou de Schulze-Trommsdorff.

Voici quelques dosages de la matière organique de l'eau d'Ostende avant, puis après élimination des chlorures :

ÉCHANTILLONS (a)		Permanganate absorbé par 1 litre d'eau	Matière organique par litre d'eau	Teneur de l'échantillon en chlore (Cl)
Eau prélevée avant son arrivée dans les appareils d'épuration.......	avant élimination du chlore	9 cc.	0 gr. 143	0 gr. 248
	après	3 cc. 50	0 gr. 05	—
Eau prélevée après son passage dans les appareils..................	avant élimination du chlore	7 cc. 75	0 gr. 123	0 gr. 248
	après	3 cc. 50	0 gr. 05	—

(a) Prélevés le 21 mars 1901.

La présence du chlore dans l'eau alimentaire de la ville d'Ostende, tend ainsi à augmenter fictivement et dans des proportions considérables sa richesse en matières organiques ; cette erreur, dont les conséquences n'échapperont pas aux chimistes et aux hygiénistes, et qui pourrait se représenter dans bien des cas, n'avait pas été relevée jusqu'à ce jour (1).

(*Laboratoire de chimie de l'administration des douanes et accises. Mars 1901*).

(1) Je n'ai pu rien trouver à cet égard dans la littérature, si fournie déjà, de l'analyse des eaux potables.

Séparation et dosage de l'ammoniaque et des méthylamines

Par M. H. Quantin,
Directeur du laboratoire de chimie analytique du Havre.

La méthode imaginée par M. Bresler (1) pour le dosage et la séparation de l'ammoniaque et des méthylamines est d'une mise en œuvre délicate et n'exige pas moins de neuf opérations distinctes. Aussi, croyons-nous intéressant d'indiquer un autre procédé, qui conduit plus rapidement au même résultat par une série d'opérations moins nombreuses et plus simples : nous en avons indiqué sommairement le principe il y a quelques années (2).

Principe. — Si, dans une solution renfermant à la fois de l'ammoniaque et des méthylamines libres ou combinées, on ajoute une proportion convenable de phosphate de soude, puis de sulfate de magnésie, l'ammoniaque se sépare *en totalité* à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, pourvu que le liquide soit maintenu alcalin, grâce à la présence ou à l'addition de méthylamines libres.

Dans le cas où cette addition serait nécessaire, on ne doit, bien entendu, employer que des méthylamines absolument exemptes d'ammoniaque, qu'il est facile de préparer comme il suit : on traite par un lait de chaux les sels bruts de méthylamines du commerce, et l'on recueille les bases volatiles dans de l'eau tenant en suspension un excès de phosphate de magnésie ; on agite de temps en temps le mélange et on laisse reposer pendant douze heures ; le liquide filtré est propre à l'usage lorsque, dans un mélange de phosphate de soude et de sulfate de magnésie, il donne un précipité totalement exempt d'ammoniaque, après lavages à l'eau distillée.

Marche de l'analyse. — On prend 5 gr. de matière ou une partie aliquote de solution, qu'on dissout dans l'eau distillée, et on amène finalement le volume à un litre.

a) Sur 100 cc. de la solution, on dose l'ammoniaque par la méthode ordinaire ; on obtient ainsi, calculée en ammoniaque, la totalité des bases volatiles, que nous désignerons par A.

b) 100 cc. de solution sont additionnés de phosphate de soude et de sulfate de magnésie, en quantité suffisante pour précipiter une quantité d'ammoniaque égale à A ; la précipitation totale est

(1) *Annales de chimie analytique, 1901*, page 28.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 octobre 1892.

assurée par une addition de méthylamines purifiées comme il est dit plus haut; on laisse déposer pendant 6 heures et l'on filtre; le précipité est lavé à l'eau *distillée* jusqu'à neutralité; la présence d'un excès de phosphate de magnésie empêche toute dissolution de phosphate ammoniaco-magnésien.

c) Le précipité avec son filtre est introduit dans l'appareil à doser l'ammoniaque; on dissout dans HCl dilué les particules restées adhérentes aux parois du vase où s'est effectuée la précipitation, et les eaux de lavages sont introduites dans l'appareil où se trouve déjà le précipité, qui se redissout dans l'acide; on ajoute un excès de lessive de soude (1) et l'on dose l'ammoniaque.

d) Pendant que s'effectue la séparation de l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on évapore à un très petit volume 100 cc. de solution, qu'on traite par le chlorure de platine, avec les précautions usitées pour le dosage de la potasse; les chloroplatines insolubles de mono et de diméthylamine, ainsi que le chloroplatinate d'ammoniaqne, sont recueillis, séchés et pesés; nous désignerons par p leur poids.

La pesée effectuée, on les calcine et l'on obtient un poids p_1 de platine.

On possède alors toutes les données nécessaires pour résoudre le problème.

17 d'ammoniaque, 31 de monométhylamine, 45 de diméthylamine fournissent respectivement 223, 237 et 251 de chloroplatinates, renfermant 98,5 de platine; en désignant par x, y et z les quantités respectives des trois bases, l'opération d fournit les éléments des deux équations :

$$\frac{223}{17}x + \frac{237}{31}y + \frac{251}{45}z = p \tag{1}$$

$$\frac{x}{17} + \frac{y}{31} + \frac{z}{45} = \frac{p_1}{985} \tag{2}$$

En substituant à x sa valeur tirée de l'opération c, on a un système de deux équations qui fournissent les valeurs d'y et de z.

Enfin, la différence

$$A - (x + y + z) = P$$

exprimera en ammoniaque la proportion de triméthylamine, dont la quantité réelle sera

$$\frac{P \times 59}{17}$$

(1) Le traitement du phosphate ammoniaco-magnésien, sans redissolution préalable n'est pas à recommander : on ne saurait non plus recommander de remplacer la soude par la magnésie pour déplacer l'ammoniaque.

Recherche de l'alcool méthylique dans les vinaigres

Par M. R. Robine.

L'emploi de l'alcool dénaturé pour la fabrication du vinaigre constitue une double fraude, puisque, d'une part, le fisc se trouve lésé dans ses intérêts, et que, d'autre part, il y a tromperie sur la qualité de la marchandise lorsque un tel produit est vendu sous le nom de *vinaigre de vin* ou de *vinaigre d'alcool pur*. L'introduction de l'alcool dénaturé dans la fabrication du vinaigre peut facilement s'effectuer par l'addition d'un semblable alcool à un moût de vin ou d'alcool éthylique pur en acétification et donner ainsi des produits de composition anormale. On peut même, ainsi que nous le mentionnons plus loin, produire directement un vinaigre par l'acétification d'un moût d'alcool dénaturé ; cette observation présente quelque intérêt, car il est généralement admis que le *mycoderma aceti* ne peut se développer dans l'alcool méthylique. Il est, en effet, très probable que l'alcool méthylique, qui constitue la base du dénaturant de l'alcool, n'est pas transformé et qu'il existe à cet état dans le produit final. De plus, il est probable que c'est en raison de la faible quantité d'alcool méthylique renfermé dans un moût constitué par de l'alcool dénaturé que l'acétification peut avoir lieu et donner un vinaigre dont le goût et l'arôme n'ont rien qui permette de décéler la fraude.

La recherche de cette falsification présente donc un réel intérêt : elle peut s'effectuer assez facilement en caractérisant, par le procédé dû à M. Trillat, l'alcool méthylique renfermé dans un semblable vinaigre. Les réactions sur lesquelles cette méthode de recherche a été établie ont été longuement expliquées dans ce Recueil par l'auteur (1) ; nous n'y reviendrons pas. Nous indiquerons simplement le mode opératoire spécial qui nous a paru le plus convenable pour les vinaigres et qui résulte d'un grand nombre d'essais entrepris à ce sujet.

Voici comment il convient d'opérer : 1 litre du vinaigre à examiner est placé dans un ballon surmonté d'un tube Lebel à trois boules, relié lui-même à un réfrigérant descendant ; on soumet le liquide à la distillation et on arrête l'opération lorsque 400 cc. de liquide ont été recueillis. Le liquide ainsi obtenu est additionné de quelques gouttes de phénolphtaléine, puis rendu légèrement alcalin par la soude ou la potasse en plaques. On redis-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 294, et *1899*, p. 42.

tille de nouveau dans un appareil semblable au précédent et on recueille 100 cc. de liquide. Ces opérations ont pour but d'amener la totalité de l'alcool méthylique sous un faible volume.

Les 100 cc. ainsi obtenus sont placés dans un ballon de 300 cc. environ ; on ajoute 5 gr. de bichromate de potasse pulvérisé et 20 cc. d'acide sulfurique au 1/5 ; on agite et on laisse en contact pendant 1 heure environ. L'oxydation se manifeste peu à peu, et on constate que la couleur du liquide tend à virer au vert ; on soumet alors le contenu du ballon à la distillation ; on rejette les premiers centimètres cubes distillés (2 à 3 cc. environ), qui contiennent la majeure partie de l'aldéhyde acétique et on recueille les 50 cc. de liquide qui passent ensuite. Le résidu de la distillation peut être également conservé pour le contrôle des opérations.

On procède alors à la condensation ; les 50 cc. du distillatum obtenu précédemment sont placés dans un petit flacon de 60 cc. environ ; on ajoute 1 cc. de diméthyaniline *bien pure*, et on bouche la flacon avec un bouchon neuf, qu'il est bon de ficeler ; on place alors le flacon sur le couvercle d'un bain-marie bouillant, et on laisse la condensation s'effectuer pendant 2 heures à 2 h.1/2, en ayant soin d'agiter trois ou quatre fois. La condensation étant effectuée, l'aspect du flacon est souvent assez variable ; tantôt il est incolore, tantôt il présente une teinte légèrement rosée ; dans certains cas, il nous est arrivé d'avoir des flacons de coloration rouge assez foncé.

On chasse alors l'excès de diméthylaniline ; à cet effet, on rend le contenu du flacon franchement alcalin par addition de 2 cc. de solution de soude à 200 gr. par litre ; le liquide laiteux ainsi obtenu est placé dans un ballon de 200 cc. à col court (6 centimètres) ; on ajoute quelques grains de pierre ponce et on soumet à la distillation, après avoir relié le ballon à un réfrigérant descendant.

On recueille ainsi 25 cc. environ de liquide ; ce volume n'a cependant rien d'absolu et la distillation doit être poussée jusqu'à disparition complète d'odeur de diméthylaniline dans le ballon ; 25 à 30 cc. sont généralement suffisants Le contenu du ballon est d'habitude incolore ou très faiblement teinté en brun très clair ; il peut arriver cependant que la coloration soit franchement jaune, et, parfois, on peut y remarquer la présence d'un précipité ; cette coloration et ce précipité sont dus à la formation de la résine aldéhyde et indiquent que, lors de la première distillation (après l'oxydation), l'aldéhyde acétique n'a pas été suffisamment chassée. Dans ces conditions, il est préférable de

recommencer les opérations, car alors les résultats peuvent être incertains et laisser des doutes dans l'esprit de l'expert, comme nous l'indiquerons plus loin.

La diméthylaniline étant complètement chassée, on acidifie le contenu du ballon par 2 cc. d'acide acétique cristallisable et on amène le volume du liquide à 50 cc. environ.

C'est sur ce liquide qu'on pratique l'essai de coloration : 10 cc. de la solution acétique sont placés dans un tube à essai ; on ajoute 4 à 5 gouttes d'eau contenant en suspension du bioxyde de plomb (2 gr. de bioxyde de plomb pour 100 cc. d'eau environ) ; puis on porte à l'ébullition. La présence de l'alcool méthylique se manifeste par une magnifique coloration bleue, analogue à la couleur de la liqueur de Fehling, plus ou moins étendue d'eau ; cette coloration disparaît par refroidissement, mais elle reprend son intensité première si le liquide est de nouveau soumis à l'ébullition.

Seule, cette coloration bleue doit permettre de conclure affirmativement. Une coloration verte ou jaune-verdâtre ou même bleu-verdâtre n'est pas un indice absolu de la présence de l'alcool méthylique, et c'est précisément ce qu'on observe lorsqu'il y a eu formation de la coloration jaune due à la résine aldéhyde ; on obtient, dans ces conditions (même en cas de présence de l'alcool méthylique), une coloration bleu-verdâtre douteuse, et il est préférable de recommencer les opérations.

En procédant ainsi, les résultats obtenus sont absolument certains.

Il est cependant nécessaire de prendre un certain nombre de précautions, desquelles dépend le succès et que nous indiquerons dans la deuxième partie de cet article.

(*A suivre*).

L'eau oxygénée comme conservateur des aliments et en particulier du lait,

Par M. Jablin-Gonnet.

Depuis quelques années, le lait consommé à Paris augmente dans des proportions formidables, et les laitiers en gros le font venir de plus de 250 kilom. de Paris, grâce aux appareils à pasteuriser qui peuvent le conserver pendant quelques couples d'heures, lui permettant d'arriver intact jusqu'à la capitale où il doit être distribué.

Malgré les perfectionnements apportés aux appareils à pas-

teuriser, le lait, sous l'influence des variations atmosphériques, supporte difficilement, surtout en été, un voyage aussi long ; de là des pertes considérables pour les éleveurs ; de là aussi la recherche de conservateurs du lait, destinés à compenser cette perte préjudiciable aux intérêts généraux.

J'ai l'honneur de proposer l'eau oxygénée médicinale à 12 volumes, dont l'excès d'acidité a été en partie neutralisé au moyen du carbonate de chaux pur. Cette eau, ainsi neutralisée, ne donne qu'une faible coloration rouge au tournesol et l'acidité restante est suffisante pour utiliser le produit dans un laps de temps de huit jours.

Ce produit a les avantages suivants :

1° Il est inoffensif;

2° Il est antiseptique au plus haut degré ;

3° Il ne possède aucune odeur ;

4° A faible dose, il n'a aucune saveur ;

5° D'après mes expériences, un litre de lait, additionné de 2 cc. d'eau oxygénée, se conserve pendant 4 jours, ce qui permet de faire venir d'une distance de plus de 500 kilomètres le lait nécessaire à la consommation journalière de Paris et de rendre un immense service à l'agriculture dans les provinces que l'éloignement de la capitale avait jusque là empêchées d'envoyer leurs produits si utiles aux malades et aux nourrissons parisiens.

Propriétés chimiques de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée pure est un liquide incolore ; sa densité est à 12 volumes de 1.452 ; elle renferme 475 vol. d'oxygène.

C'est un corps instable, qui perd son oxygène très facilement ; elle se décompose à 20 degrés partiellement et totalement à 100 degrés.

La caséine, l'albumine du sang sont sans action sur l'eau oxygénée.

Réactions pour retrouver l'eau oxygénée.

Elles sont : 1° la coloration bleue que donne une solution étendue d'acide chromique à 1 p. 100 avec l'acide sulfurique et l'éther ; 2° la coloration bleue que donne la teinture de gaiac, mélangée de globules sanguins et d'une trace de sulfate ferreux ; 3° la décoloration du permanganate de potasse ; 4° la coloration violette que donne un mélange de bichromate de potasse, d'aniline et d'acide oxalique.

Pour retrouver des traces d'eau oxygénée dans le lait, j'em-

ploie la première méthode ; au préalable, je coagule le lait et je filtre ; dans la liqueur filtrée se trouve l'eau oxygénée.

A ce propos, si l'on opère la recherche du formol dans un lait contenant de l'eau oxygénée, comme celle-ci passe à la distillation, il peut y avoir erreur, car l'eau oxygénée donne la réaction des aldéhydes ; on pourrait donc conclure à la présence du formol, mais, dans ce cas, il suffit d'un contrôle.

Action physiologique de l'eau oxygénée et ses applications.

C'est un antiseptique des plus énergiques et non toxique. Cette eau agit par l'oxygène qu'elle dégage, et c'est cet oxygène qui tue les microbes et les bactéries avec la plus grande rapidité. Adrian, dans son *Formulaire des antiseptiques*, la place avant le sublimé. Le Dr Miquel, à la suite d'expériences sur les doses minima des antiseptiques capables de s'opposer à la putréfaction d'un litre de bouillon de bœuf neutralisé, indique l'eau oxygénée comme éminemment antiseptique à la dose de 0 gr. 50, avant le sublimé.

Le Dr Larrivé emploie l'eau oxygénée pour laver les plaies. Elle a été employée dans le rhumatisme chronique, dans certaines maladies du cœur, dans le traitement du muguet (Damaschino), contre la diphtérie (Baldy). On s'en sert pour assainir les chambres des malades (Richardson). Moi-même je me suis guéri d'une grippe violente en trois jours en avalant et en me gargarisant avec un mélange d'eau oxygénée et de sirop de baume de tolu à parties égales.

L'eau oxygénée est le seul antiseptique qui arrête les phénomènes de la putréfaction et de la suppuration septique (Villedieu). Dans l'hystérectomie, le lavage du vagin avec l'eau oxygénée a donné des résultats parfaits (Dr Péan). Les docteurs Paul Bert et Regnaud ont démontré que l'eau oxygénée arrête la fermentation de la levure de bière et ont prouvé qu'elle est susceptible d'empêcher le développement des ferments figurés des bactéries putrides, infectieux ou non.

L'eau oxygénée a été appliquée dans la fièvre aphteuse, la purification des eaux potables, le traitement de l'épistaxis, la coqueluche (Dr Baroux) ; pour le traitement du diabète, le Dr Baldy ajoute à 2 litres d'eau 100 grammes d'eau oxygénée médicinale et il fait boire, en dehors des repas, un demi-litre du mélange par 24 heures. L'eau oxygénée a été encore préconisée dans l'ophtalmie et la vaginite, par le Dr Péan ; dans la blen-

norhagie, par le Dr Lambert ; dans l'herpès circiné, le pityriasis et la teigne, par le Dr Vidal.

Enfin, les docteurs Laborde et Quinquaud, dans leur rapport à l'Académie de médecine du 18 septembre 1885, concluent qu'on peut introduire dans le système circulatoire une quantité relativement considérable d'eau oxygénée pure, sans produire d'accidents.

On voit donc, d'après l'avis des médecins, dont la compétence est indiscutable, que l'eau oxygénée n'est pas toxique. De là l'idée que j'aie eue de l'appliquer à la conservation des substances alimentaires, et en particulier au lait, trop heureux si cela pouvait donner la prospérité à des provinces très éloignées de Paris qui ne peuvent profiter des avantages de son insatiable clientèle.

Voici les expériences sur lesquelles je m'appuie pour montrer l'innocuité du lait oxygéné introduit dans l'organisme. J'ai fait l'expérience sur quatre jeunes chats et quatre jeunes chiens : un chien et un chat témoins furent nourris exclusivement de lait ne contenant aucun conservateur.

Voici un tableau du résumé des expériences faites pendant trois mois :

LAIT ADDITIONNÉ D'EAU OXYGÉNÉE AU CENTIMÈTRE CUBE PAR LITRE.

	Durée				
	4 jours	8 jours	2 semaines	8 semaines	Température
Série 1° chat	1 cc. H^2O^2	2 cc.	3 cc.	5 cc.	10°
» 2° chien	2 »	3 »	5 »	10–15 »	»
» 1° chat	1 »	2 »	3 »	5 »	15°
» 2° chien	2 »	3 »	5 »	10–15 »	»
» 1° chat	1 »	2 »	3 »	5 »	25°
» 2° chien	2 »	3 »	5 »	10–15 »	»

Les séries n° 1 donnent toutes une température normale ; les matières fécales sont inodores ; l'autopsie ne révèle aucune lésion. Les animaux sont plus vifs et plus beaux que les animaux témoins ; ils ont augmenté de poids de quelques grammes de plus que la moyenne.

Les séries n° 2, vers la 3e semaine, sont d'une vivacité extrême ; les matières fécales sont inodores et incolores ; la température a légèrement augmenté. L'autopsie révèle une légère inflammation du pylore, de l'estomac et de l'œsophage ; les intestins sont très blancs et le microscope ne décèle aucun parasite. Vu la très grande quantité d'eau oxygénée ingérée, cela n'a rien d'étonnant.

Pour faire absorber l'eau oxygénée aux animaux de la 2e série, vers la 3e semaine, j'ai été obligé de sucrer fortement le lait, ce qui est absolument inutile pour une quantité d'eau oxygénée ne dépassant pas 8 cc.

Etant donnés ces résultats, j'ai moi-même absorbé pendant deux mois, tous les matins, un demi-litre de lait renfermant 8 p. 100 d'eau oxygénée; je n'ai nullement été incommodé; ma température a été constante et mon appétit n'a en rien diminué.

L'eau oxygénée employée était l'eau médicinale à 12 volumes, neutralisée, jusqu'à faible réaction acide, par du carbonate de chaux pur.

Vingt expériences consécutives, faites à la température de 20 degrés ont donné les résultats suivants :

1 cc. d'eau	oxygénée conserve	1 litre de lait pendant	2 jours.
2 cc.	—	—	4 —
3 cc.	—	—	6 —

A la température de 30 degrés, il est absolument inutile de dépasser cette dose, mais à la condition que les vases qui renferment le lait soient d'une extrême propreté.

A ce propos, j'ai remarqué que les vases en usage, dits *pots à lait*, en tôle étamée, ont donné de moins bons résultats que les pots à lait en tôle argentée, qui conservent le lait pendant un temps presque double, ce qu'on doit attribuer à leur construction, à la facilité de leur nettoyage par le jet de vapeur et le rinçage. Les pots en tôle étamée offrent de nombreuses cavités, surtout dans les joints, et il est très difficile d'enlever complètement les matières en décomposition qui s'y logent.

Je pense que ce travail intéressera l'industrie laitière, qui en tirera un immense profit, et qu'il pourra rendre service à ceux qui ne peuvent pas acheter les appareils très coûteux employés pour la pasteurisation.

Emploi de l'alcool amylique dans l'analyse des matières grasses,

Par M. G. Halphen,

Les *Annales de chimie analytique* ont donné, dans le numéro du 15 février 1901, une méthode d'analyse des cires due à M. O. Eichhorn, dans laquelle l'auteur préconise l'emploi de l'alcool amylique pour la détermination de l'acidité et de l'indice de saponification des cires.

J'ai déjà préconisé l'emploi de ce corps dans le même but en 1899, et j'ai montré les avantages que présentait sa mise en œuvre.

Voici, d'ailleurs, la note que j'ai publiée dans la *Revue de physique et de chimie* du 15 juillet 1899, p. 295, sous le titre : *Contribution à l'analyse industrielle des matières grasses*, et qui pourra intéresser les lecteurs des *Annales*.

Les méthodes usitées dans l'analyse des matières grasses sont peu nombreuses ; quelques-unes d'entre elles, d'une application journalière, sont des opérations ou longues ou pénibles, qui ne permettent pas de donner avec suffisamment de rapidité les renseignements désirés. Or, on sait qu'en matière industrielle, il faut aller vite, et au besoin sacrifier un peu de l'exactitude absolue à la facilité de la manipulation et surtout à sa rapidité.

Les deux procédés suivants me paraissent, à ce titre, pouvoir être utilisés avec avantage dans les laboratoires industriels.

1° *Dosage de l'insaponifiable.* — On prend de 5 à 10 grammes de matière, qu'on dissout dans environ 10 fois son volume de sulfure de carbone, puis on ajoute *goutte à goutte*, en agitant après chaque addition, deux fois autant d'acide sulfurique à 66 degrés du commerce qu'on a pris de corps gras, et l'on refroidit au besoin, par immersion dans l'eau froide, afin d'éviter que la température s'élève au-dessus de 20 à 25 degrés.

L'opération terminée, on verse le tout dans un entonnoir à décantation, en rinçant le vase avec un peu de sulfure de carbone, et on abandonne au repos. Il ne tarde pas à se former deux couches : on élimine la plus lourde, qui est une solution de sulfoacides gras dans l'acide sulfurique, et l'on agite la solution sulfocarbonique restante avec une bonne pincée de noir animal, qui fixe les goudrons et au besoin le peu d'acide qui peut rester en suspension.

On filtre maintenant cette solution sulfocarbonique ; on en élimine le solvant, d'abord par distillation, puis par un courant d'air, et l'on pèse enfin le résidu fixe, qui représente l'insoluble.

Il convient de remarquer que le nombre obtenu est souvent un peu faible, parce que les huiles minérales lourdes, par exemple, se carbonisent plus ou moins par l'action de l'acide sulfurique et fournissent des goudrons qui passent en partie dans la couche acide, ce qui peut produire des écarts représentant de 2 à 5 p. 100 du poids de l'insaponifiable.

2° *Dosage de l'acidité libre.* — La difficulté que présente ce dosage résulte de la solubilité des acides gras dans les matières grasses neutres, et de l'insolubilité de celles-ci dans l'alcool éthylique ; ce n'est que par une série d'épuisements successifs qu'on parvient à faire passer en solution alcoolique les acides gras, qu'on dose ensuite au moyen d'une liqueur alcoolique

de soude ou de potasse. J'ai reconnu qu'on parvient à titrer de suite la totalité des acides gras libres, en dissolvant la matière à analyser dans 4 à 5 fois son volume d'alcool amylique, ajoutant quelques gouttes de phtaléine du phénol et versant directement, dans cette solution, la solution titrée de soude dans l'alcool à 95-90°.

L'alcool amylique jouit, en effet, de la propriété de dissoudre aisément et les matières grasses neutres (huile de bois exceptée) et la solution de soude dans l'alcool éthylique, de sorte que l'opération revient à un dosage alcalimétrique ordinaire.

Remarque. — Il faut s'arrêter au moment où, par agitation, toute la masse devient rouge, mais il ne faut pas rechercher la persistance de la coloration, car certaines matières grasses se saponifient à froid avec rapidité, et l'on risquerait de considérer comme alcali de saturation celui qui serait employé à produire la saponification.

Recherche des bi-carbonates dans les eaux,

Par M. M.-E. Pozzi-Escot.

M. le professeur E. Jacquemin m'ayant communiqué un travail fait par lui en 1888 et présenté à l'Académie des sciences sous le titre : *De la recherche des bicarbonates dans les eaux : applications du réactif ferroso-pyrogallique,* travail dans lequel il indiquait une nouvelle réaction pour la recherche et le dosage des bi-carbonates dans les eaux, j'ai consulté les ouvrages les plus connus, et n'ai trouvé nulle part la réaction signalée par M. Jacquemin ; je lui ai donc demandé l'autorisation de la publier de nouveau, en insistant sur son caractère pratique.

L'avantage du procédé de M. Jacquemin, outre sa grande sensibilité, consiste en ce qu'il peut être appliqué hors du laboratoire. C'est là également l'avantage du procédé de Dupasquier, fondé sur la coloration communiquée à une eau carbonatée par la teinture de bois de campèche. La teinture alcoolique de bois de campèche est un bon réactif, mais sa sensibilité laisse à désirer, et il fournit souvent des indications peu précises.

La réaction de M. Jacquemin demande la préparation préalable d'un réactif qu'il a appelé *réactif ferroso-pyrogallique.*

La préparation de ce réactif est la conséquence d'une étude faite par M. Jacquemin sur la conduite du pyrogallol en présence des sels de fer (1). Le perchlorure de fer, agissant sur une solu-

(1) Jacquemin. *Le pyrogallol en présence des sels de fer.* (*Comptes rendu* du 8 sept. 1873).

tion de pyrogallol, donne un liquide brun foncé ou jaune ambré lorsqu'on l'étend d'eau distillée. Si l'on fait agir sur cette solution soit un alcali, soit un carbonate alcalin ou un bicarbonate alcalin ou alcalino-terreux, la solution primitivement jaune se colore en rouge pourpre, en violet ou en bleu violet.

La sensibilité de cette réaction est très grande et dépasse de beaucoup celle du réactif de Dupasquier.

Quant à la préparation du réactif, voici la méthode à suivre, d'après M. Jacquemin : « il suffit de faire dissoudre environ « 0 gr. 50 de pyrogallol (ou un volume de ce phénol gros comme « une noisette) dans 5 ou 6 cc. d'eau distillée, et d'y ajouter « 2 gouttes de solution officinale de perchlorure de fer, pour « obtenir le liquide brun qui servira de réactif ».

Pour la recherche des carbonates et bicarbonates dans une eau potable, voici le mode opératoire également indiqué par M. Jacquemin : « On opère sur 200 ou 250 cc., et l'on ajoute « quelques gouttes de réactif ferroso-pyrogallique, qui produit « une coloration de nuance à peu près violette ou même d'un « beau violet améthyste, pour peu que l'eau renferme des bi-car- « bonates ». ... Par une addition de réactif et avec une eau moyennement bi-carbonatée, la teinte va en s'accentuant et passe finalement au violet-noir.

On doit, au préalable, s'assurer que le liquide ne renferme pas d'ammoniaque.

Nous avons répété les expériences précédentes et nous sommes fermement convaincu que le réactif de M. Jacquemin rendra des services dans la recherche des bi-carbonates et devrait trouver sa place à côté du réactif de Dupasquier, sinon le remplacer, dans les ouvrages de chimie analytique.

M. Jacquemin a étendu sa méthode de façon à en faire un procédé de dosage volumétrique.

Malzéville (Meurthe-et-Moselle).
25 février 1901.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Action du charbon de bois sur les matières organiques des eaux. — M. MALMÉJAC (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juillet 1900). — M. Malméjac a étudié l'action du charbon de bois sur les matières organiques que contiennent les eaux ; à cet effet, il a pris une eau dont la teneur en

matières organiques était connue ; il a mis dans cette eau un morceau de charbon de bois non lavé, dont le poids était dans la proportion de 20 gr. par litre d'eau ; il a mis, dans le même volume de la même eau, un morceau du même charbon, de même poids, mais lavé à l'eau distillée bouillante. Dans un troisième vase, contenant encore la même eau, il a mis la même proportion du même charbon, préalablement portée au rouge vif. Le contact du charbon et de l'eau a duré quatre heures ; au bout de ce temps, M. Malméjac a filtré et dosé, par le procédé Lévy, la manière organique, dans chacune des trois eaux ; il a constaté que le charbon non lavé n'avait pas fait diminuer la quantité de matières organiques contenues dans l'eau ; cette quantité avait plutôt légèrement augmenté ; les matières organiques avaient diminué de plus d'un tiers dans l'eau mise en contact avec le charbon lavé ; le charbon porté au rouge avait contribué à faire baisser encore davantage le taux des matières organiques ; celles-ci avaient diminué d'environ moitié.

L'action du charbon n'est pas épuisée au bout de quatre heures; elle se continue progressivement, mais, au bout de cinq jours, le taux des matières organiques cesse de diminuer.

M. Malméjac s'est encore demandé si les matières organiques contenues dans l'eau sont complètement absorbables par le charbon de bois ; il a remplacé le charbon qui avait été en contact avec l'eau par un même poids de charbon neuf ; une certaine quantité de matières organiques restant dans l'eau a été absorbée, mais l'absorption s'est produite dans une proportion moindre que dans la première expérience ; un troisième traitement n'a pas réussi davantage à enlever la totalité des matières organiques ; on peut donc supposer qu'il existe dans l'eau des matières organiques non absorbables par le charbon.

Dosage du phosphore dans les composés organiques. — M. CH. MARIE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 13 novembre 1899). — M. Marie a cherché un procédé de dosage du phosphore dans les composés organiques permettant d'éviter l'emploi du tube scellé ; il se sert du permanganate de potasse en solution nitrique pour détruire la matière organique. Voici, d'ailleurs, le mode opératoire indiqué par M. Marie.

On commence par dissoudre la matière organique dans un excès d'acide nitrique concentré (15 à 20 cc. pour 1 gr. de matière) ; on chauffe au bain-marie, et on projette une petite quantité de permanganate de potasse finement pulvérisé, qui se dissout ; la solution se décolore progressivement ; on ajoute de nouveau du permanganate, jusqu'à ce que la solution reste rouge pendant quelques minutes ; après refroidissement, on verse goutte à goutte une solution de nitrite de soude ou de potasse au dixième;

l'oxyde de manganèse précédemment formé se dissout, puis brusquement la liqueur redevient limpide; on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses et l'excès d'acide nitrique, puis on ajoute de la solution molybdique en quantité calculée pour la quantité de phosphore supposée présente, soit environ 4 cc. par milligr. de phosphore ; à partir de ce moment, le dosage rentre dans la méthode ordinaire ; il y a lieu seulement de prendre les précautions suivantes : 1° laver le phosphomolybdate précipité jusqu'à disparition du manganèse; si cette élimination n'était pas complète, on s'exposerait à ce que le phosphate ammoniaco-magnésien obtenu par la suite l'entraîne avec lui, surtout si la solution ammoniacale restait longtemps à l'air ; 2° le précipité ammoniaco-magnésien doit être aussi lavé avec soin, afin d'enlever tout le molybdène; on recherche ce métal en ajoutant au liquide ammoniacal qui passe un excès d'acide chlorhydrique, quelques gouttes d'une solution de sulfocyanure d'ammonium et une grenaille de zinc ; dans ces conditions, le molybdène donne une coloration rose.

Ce procédé donne des résultats exacts, même dans le cas où il s'agit de doser le phosphore dans des composés difficilement oxydables ; M. Marie a constaté qu'il était applicable aux glycérophosphates.

Action de l'iodure de potassium dissous sur l'iodure mercureux. — M. M. FRANÇOIS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juillet 1899). — On sait que l'iodure de potassium décompose l'iodure mercureux en mercure qui se dépose et en iodure mercurique qui entre en solution. M. François a observé les faits suivants en opérant à 20 degrés, et en employant une solution normale d'iodure de potassium (166 gr. par litre).

Lorsqu'on agite 2 gr. d'iodure mercureux avec 20 cc. de solution normale d'iodure de potassium, la décomposition de l'iodure mercureux est complète, et la partie insoluble est formée exclusivement de mercure en menus globules.

Si la quantité d'iodure mercureux est plus considérable, il n'est que partiellement décomposé ; la partie insoluble est un mélange jaune verdâtre d'iodure mercureux non décomposé et de mercure divisé ; c'est ce qui a lieu lorsqu'on mêle, par exemple, 6 gr. 54 d'iodure mercureux avec 20 cc. de solution normale d'iodure de potassium.

Ces expériences prouvent que l'action décomposante de l'iodure de potassium est limitée ; quelles que soient les proportions employées, la décomposition s'arrête lorsque le liquide surnageant contient, à la température de 20 degrés, une quantité d'iodure mercurique en solution égale à 11 gr. 90 p. 100.

Action inverse. — Si l'on prend une solution normale d'iodure

de potassium saturée (à la température de 20 degrés) d'iodure mercurique, et si l'on met cette solution en contact avec du mercure métallique, il se forme abondamment de l'iodure mercureux. Cette formation s'arrête lorsqu'il existe encore une forte proportion d'iodure mercurique en solution ; M. François a constaté que cet arrêt se produit (à la température de 20 degrés) lorsque le liquide renferme 11 gr. 90 p. 100 d'iodure mercurique, chiffre qui est le même que dans l'expérience de décomposition ci-dessus relatée.

L'eau oxygénée pour différencier le sang de l'homme de celui des animaux. — M. COTTON (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de janvier 1901).— Les recherches qu'a faites M. Cotton lui ont permis de constater que le sang de l'homme exerce, sur l'eau oxygénée, une action décomposante plus énergique que le sang des animaux. Voici comment il opère : le sang caillé et non battu est exprimé fortement dans un linge, jusqu'à ce qu'il ne reste que la fibrine ; après avoir rendu le liquide homogène par agitation, on en mesure 1 cc. dans un petit flacon.

D'autre part, on met, dans un flacon d'un litre, 250 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes ; lorsque cette eau ne laisse plus dégager de bulles, on verse dans le flacon le sang précédemment mesuré ; il se dégage de l'oxygène, qu'on recueille sous la cuve à eau et qu'on mesure ; l'opération dure moins d'une heure.

1cc. de sang dégage :

Sang de l'homme	de 580 à 610	cc.
— du cheval.	— 320 à 350	—
— du porc	— 320 à 350	—
— du bœuf	— 165 à 170	—
— du cobaye	— 115 à 125	—
— du mouton	— 60 à 65	—

Il est probable que les chiffres ci-dessus indiqués seraient modifiés par les maladies graves, surtout celles où un microorganisme s'attaque aux globules (malaria, charbon, leucocythémie, etc). Il y aurait, à ce point de vue, d'intéressantes recherches à faire.

Les substances coagulantes stérilisent les globules et les empêchent d'agir sur l'eau oxygénée.

Le chloral cependant, mérite une mention spéciale, car il n'éteint jamais complètement l'action décomposante du globule ; du sang desséché en présence du chloral et conservé pendant plusieurs années donne encore de la matière colorante et dégage de l'oxygène.

L'eau fait décroître rapidement le pouvoir décomposant des globules ; 7 volumes d'eau, ajoutés à 1 volume de sang, ramènent

le dégagement, pour l'homme, de 600 à 65 cc.; pour le bœuf, de 165 à 17 cc.

Le chlorure de sodium agit de la même façon.

Le borate de soude, l'arséniate de soude, le cacodylate de soude, et, en général, les alcalis et les sels à réaction alcaline accélèrent l'action décomposante des globules, et cela, parce qu'ils donnent de l'instabilité à l'eau oxygénée. L'addition de 1 gr. de ces sels à 1 cc. de sang permet le dégagement de la totalité de l'oxygène contenu dans 250 cc. d'eau oxygénée, mais avec le sang de l'homme seulement. Les autres sangs agissent en raison de leur force initiale.

L'alcalinité provenant de l'altération du sang ne produit pas le même effet.

La propriété que possède le sang de l'homme de dégager, au contact de l'eau oxygénée, une quantité d'oxygène de beaucoup supérieure à celle que dégage le sang des animaux, peut être utilisée en toxicologie.

Cette propriété explique, dans une certaine mesure, le mécanisme de l'atténuation des sérums et des virus ; les microbes pathogènes pour l'homme, lorsqu'ils sont transportés dans le sang des animaux, rencontrent alors des conditions de vitalité moins favorables ; ils deviennent malades par asphyxie partielle et perdent une partie de leur activité, c'est-à-dire de leur virulence.

Essai des glycérines brutes. — M. C. FERRIER (*Moniteur scientifique* de décembre 1900). — L'essai des glycérines brutes se fait en prenant la densité, qui doit être de 1.240, et en calcinant ; elles ne doivent pas donner plus de 5 millièmes de cendres ou de matière incombustible et déshydratée.

Pour faire les cendres, on procède ordinairement de la manière suivante : on évapore 10 gr. de glycérine dans une capsule de platine, en évitant les projections ; on enflamme le résidu goudronneux obtenu ; on a un résidu composé de charbon et de divers sels ; le charbon est brulé à une température élevée ; alors certains sels se volatilisent partiellement (sulfates, chlorures et carbonates alcalins) ; ces pertes font que les analyses des divers chimistes sont rarement concordantes

M. Ferrier propose d'opérer de la façon suivante : on évapore la glycérine comme il est dit précédemment ; on fait flamber le résidu goudronneux ; on brise la masse spongieuse qui se forme ; on ajoute 5 à 6 cc. d'eau ; après quelques instants de contact, on enlève la solution limpide avec une pipette à bec capillaire ; on procède à un deuxième lavage analogue et on conserve les liquides réunis ; on sèche le contenu de la capsule et on calcine à une température nécessaire pour brûler tout le charbon ; dans le résidu, dépouillé des sels solubles, la calcination du charbon est

très rapide; après refroidissement des cendres, on ajoute les eaux de lavage et on évapore à siccité; on porte le résidu au rouge-sombre pendant une ou deux secondes.

Par cette méthode, les résultats obtenus sont constants et exacts à 0.0001 près.

Réaction colorée de l'alcool. — (*Union pharmaceutique* du 15 février 1901, d'après la *Revue médico-pharmaceutique*). — Si l'on prend une solution de chlorure de cobalt à 5 p. 100, additionnée d'une solution de sulfocyanure de potassium, et qu'on fasse arriver à la surface du mélange un peu d'alcool éthylique, celui-ci se colore en bleu-turquoise; cette coloration est plus intense à la ligne de séparation des liquides.

Ce phénomène est vraisemblablement dû à une réduction du sel de cobalt; ce qui est certain, c'est que l'addition d'eau oxygénée détruit complètement la coloration.

Caractérisation et séparation des acides gras par la tétrachlorhydroquinone. — M. BOUVEAULT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 juillet 1899). — Les acides gras, presque toujours liquides, fournissent peu de dérivés organiques cristallisés; d'autre part, ces acides ne sont caractérisés que par des constantes physiques appartenant soit à eux-mêmes, soit à leurs éthers, ce qui est insuffisant pour qu'on puisse affirmer qu'un corps constitue une espèce chimique ou n'est qu'un mélange.

M. Bouveault a cherché un réactif susceptible de donner des dérivés cristallisés avec ces acides, et il a successivement essayé les amides, les anilides, les paratoluides et les phénylhydrazides toutes ces substances présentent des inconvénients, dont le plus fréquent consiste en ce que les dérivés obtenus sont très solubles dans les divers dissolvants et qu'ils restent facilement en surfusion, ce qui rend les purifications laborieuses.

M. Bouveault s'est arrêté à la tétrachlorhydroquinone, qui, chauffée avec un excès de chlorure d'acide au réfrigérant à reflux, s'y combine et donne naissance à la fois à un éther diacide et à un éther monacide.

Les éthers diacides se sont trouvés cristallisés dans tous les cas observés par M. Bouveault; ils sont solubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme, moins solubles dans le pétrole, peu solubles dans les alcools méthylique et éthylique.

Tous les acides, saturés ou non, qni sont susceptibles de donner naissance à des chlorures qui les reproduisent par hydratation, se prêtent à ce mode de caractérisation; M. Bouveault tentera d'appliquer sa méthode aux acides polybasiques, bien qu'elle présente moins d'intérêt pour ces derniers, qui peuvent être plus facilement caractérisés que les acides monobasiques.

M. Bouveault a songé à employer les dérivés diacides de la tétrachlorhydroquinone, non seulement pour caractériser les acides, mais encore pour effectuer la séparation de leurs mélanges ; le mélange acide est transformé en éthers méthyliques ou éthyliques qui sont rectifiés ; chaque portion est ensuite transformée en chlorure diacide, puis en dérivé diacide de la tétrachlorydroquinone, qui est alors soumis à la cristallisation fractionnée. Les essais faits par M. Bouveault dans cette voie sont assez encourageants pour qu'il ait l'intention de continuer ses recherches sur ce point.

Quant aux dérivés monoacides, ils se séparent aisément des éthers diacides, grâce à leur solubilité dans les alcalis étendus ; ils sont également cristallisés et sont très utiles pour le contrôle dans le cas de points de fusion identiques ou peu différents ; ils sont plus solubles dans les alcools que les dérivés diacides, mais peu solubles dans le pétrole.

La tétrachlorhydroquinone se prépare en réduisant par l'acide sulfureux le chloranile, qu'on trouve pur dans le commerce et qu'on peut préparer en oxydant la phénylène-diamine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. Le chloranile est mis en suspension dans l'eau, qu'on sature d'acide sulfureux ; il faut avoir soin d'éviter l'échauffement du mélange. Les cristaux formés sont essorés, lavés, épuisés à l'eau bouillante, qui enlève les hydroquinones moins chlorées ; puis on lave au benzène bouillant, qui dissout le chloranile non altéré. On fait cristalliser dans l'acide acétique.

Il est important, dit M. Bouveault, d'employer de la tétrachlorhydroquinone très pure, ne contenant pas de trichlorhydroquinone.

Le *dérivé diacétique*, qui était déjà connu, fond à 245 degrés ; le *dérivé dipropionique*, à 160 degrés ; le *dérivé dibutyrique*, à 137 degrés ; le *dérivé diacide de l'acide α-diméthylisocrotonique*, à 130-134 degrés ; le *dérivé monoacide du même* fond à 132 degrés.

Sur la tannase. — M. A. FERNBACH. (*Comptes rendus* du 24 décembre 1900, p. 1214). — On sait aujourd'hui que la fermentation gallique est une simple hydrolyse de l'acide digallique, et il est naturel de penser que les moisissures qui interviennent dans cette transformation opèrent l'hydrolyse du tannin à l'aide d'une diastase particulière, la *tannase* L'auteur a pu l'isoler par la méthode suivante :

Comme producteur de tannase, M. Fernbach a choisi *l'aspergillus niger*, cette moisissure se rencontrant fréquemment dans les fermentations galliques industrielles et sa présence étant constante dans la noix de galle de Chine. En cultivant l'*aspergillus niger*, ayant cette dernière origine, sur du liquide Raulin, dans

lequel le sucre est remplacé par du tannin, on obtient toujours une récolte plus maigre que sur le liquide Raulin normal. Cette récolte peut être mise en macération dans l'eau pure, après lavage sous pression normale ou dans le vide ; mais cette macération n'agit sur le tannin qu'assez lentement. On concentre cette macération à basse température dans le vide ; on précipite le liquide restant par l'alcool et on traite comme on le fait dans la préparation de l'amylase par le procédé de Lintner. On obtient ainsi une poudre grise, facilement soluble dans l'eau et plus active que le liquide dilué que l'on avait primitivement. Avec une solution ainsi préparée, on arrive à transformer intégralement 25 gr. environ de tannin dissous dans 250 cc. d'eau à une température d'environ 50 degrés. Il suffit de refroidir ensuite le vase d'expérience pour voir l'acide gallique se précipiter en une masse d'aiguilles cristallines.

Cette transformation a pu être faite en faisant agir une solution de tannase, filtrée à la bougie Chamberland, sur une solution de tannin stérilisée.

L'étude approfondie de la tannase pourrait donner des renseignements intéressants sur la constitution chimique des tannins de diverses origines et permettrait d'expliquer comment M. Van Tieghem, à une époque où l'on considérait le tannin comme un glucoside, a pu observer la formation du glucose dans la fermentation gallique. Au point de vue industriel, cette étude montrerait quelles sont les substances tannantes capables de servir de matière première à la fabrication de l'acide gallique.

G. S.

Modification au procédé de M. Denigès pour le dosage de l'acide urique. — M. MONFET (*Bulletin du Syndicat général des pharmaciens de France* de décembre 1900). — Le procédé indiqué par M. Denigès consiste à prendre 100 cc. d'urine, à laquelle on ajoute 10 cc. d'une solution de carbonate de soude anhydre à 160 gr. par litre, dans le but de précipiter les phosphates ; on agite et on filtre ; à 100 gr. du filtratum, on ajoute un mélange fait à part de 40 cc. d'une solution A (composée de 100 gr. d'hyposulfite de soude et de 100 gr. de sel de Seignette pour 1 litre d'eau distillée) et 10 cc. d'une solution B (composée de 40 gr. de sulfate de cuivre et de 10 gouttes de SO^4H^2 pour 1 litre d'eau distillée) ; il se forme un précipité d'urate cuivreux, qu'on jette sur un petit filtre plat, disposé sur un bon entonnoir à succion ; on lave le précipité ; on étale le filtre sur le bord d'une capsule, et, avec une pissette d'eau bouillante, on fait tomber le précipité dans la capsule ; on ajoute, suivant l'abondance du précipité, de 1/2 à 1 1/2 cc. d'HCl, et, goutte à goutte, de l'hypobromite de soude et de l'eau bromée, jusqu'à dissolution de l'urate cuivreux et coloration jaune verdâtre persistante

du liquide. Le volume total de la solution ne doit pas dépasser 40 cc.; on fait bouillir ; on ajoute 10 cc. d'ammoniaque ; on rétablit l'ébullition vive et continue ; on ajoute goutte à goutte une solution de cyanure de potassium équivalente à une solution décinormale de nitrate d'argent, jusqu'à disparition complète de la coloration bleue. Chaque dixième de cc. de la solution de cyanure de potassium correspond à 1 milligr. d'acide urique. Le chiffre trouvé à la burette est diminué de la constante 0 cc. 1, et on a, en milligr., la quantité d'acide urique contenu dans la prise d'essai. Comme cette prise d'essai représente les 10/11 de 100 cc., on multiplie le résultat par 11/10, et on a, en milligr., le poids contenu dans 100 cc. d'urine (1).

Cette méthode exige l'emploi d'une pompe à vide ou d'une trompe à eau, attendu que le précipité d'urate cuivreux est volumineux et gélatineux, ce qui en rend le lavage difficile. Pour remédier à cet inconvénient, M. Monfet porte au voisinage de l'ébullition le liquide au sein duquel le dit précipité a pris naissance, et il jette le tout sur un filtre en papier-joseph ordinaire, plié en quatre, et dont il a plissé seulement la moitié ; dans ces conditions, la filtration se fait très rapidement ; on lave à l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule sorte exempt de cuivre, ce dont on s'assure au moyen d'une solution de monosulfure de sodium.

D'autre part, M. Monfet a constaté que, dans le dosage cyanimétrique du cuivre, on obtient des résultats discordants, suivant qu'on a employé plus ou moins d'HCl, plus ou moins d'ammoniaque, et aussi suivant le degré de concentration des liqueurs. D'après les essais qu'il a faits, les résultats deviennent constants, si l'on substitue à l'ammoniaque le carbonate d'ammoniaque déjà proposé par M. Fleck. En conséquence, M. Monfet termine l'opération de la manière suivante : il traite le précipité d'urate cuivreux, réuni dans la capsule, par un mélange de 1 cc. d'HCl de densité de 1.17 (22° Baumé) avec 1 cc. d'eau distillée ; il ajoute 40 cc. d'eau, puis quelques gouttes d'eau bromée et d'hypobromite de soude, comme il est indiqué ci-dessus ; enfin, il ajoute, par petites fractions, 4 gr. de sesqui-carbonate d'ammoniaque en poudre.

Si le précipité d'urate cuivreux est abondant, on augmente de moitié la quantité d'HCl et d'eau distillée destinée à dissoudre le précipité d'urate cuivreux, et on emploie 6 grammes de carbonate d'ammoniaque au lieu de 4.

Présence de la guanine dans l'acide urique du commerce.— M. L. HUGOUNENQ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 février 1900). — Lorsqu'on oxyde l'acide urique par un persulfate alcalin en présence d'un excès de base, on obtient une

(1) Voir *Annales de Chimie analytique, 1896,* p. 148.

liqueur colorée, qui, par refroidissement, laisse déposer une matière jaune-soufre, qu'on peut purifier par redissolution dans l'ammoniaque bouillante et qui a tous les caractères de la guanine (insolubilité dans l'eau ; solubilité dans l'eau additionnée d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique ; précipitation en jaune par l'acide picrique, en blanc par l'acide métaphosphorique, en rouge-orangé par le chromate jaune de potasse, en brun par le ferricyanure de potassium ; précipité blanc produit par le nitrate d'argent dans ses solutions ammoniacales ; coloration blanc-verdâtre nacrée du résidu qu'on obtient en chauffant la matière en question sur une lame de platine avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant ; coloration en violet sale de ce résidu blanc-verdâtre au contact d'une goutte de potasse caustique).

100 gr. d'acide urique du commerce contiennent environ 3 gr. de guanine ; cette guanine préexiste dans l'acide urique et provient de ce que l'acide urique du commerce est vraisemblablement extrait du guano.

Les expériences de M. Hugounenq démontrent qu'il est extrêmement difficile d'enlever à l'acide urique la totalité de la guanine qu'il renferme. Si l'on épuise 200 gr. d'acide urique par l'acide chlorhydrique dilué bouillant, on enlève la guanine ; mais si l'on détruit l'acide urique restant par le persulfate, on obtient encore une petite proportion de guanine.

Il est donc malaisé d'obtenir de l'acide urique chimiquement pur.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination de l'acide phosphorique par la pesée directe du phosphomolybdate d'ammonium. — M. N. V. LORENZ (*Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 1901, T. III, p. 183). — L'auteur critique d'abord les méthodes de pesée du phosphomolybdate calciné, c'est-à-dire de l'acide phosphomolybdique. Le poids du précipité final est influencé par la quantité de réactif employé pour la précipitation et par la présence des sulfates ou de SO^4H^2. La nouvelle méthode utilise la dessiccation éthérée et dans le vide du précipité de phosphomolybdate d'ammonium.

Réactifs. — 1° SULFOMOLYBDATE. — On dissout, dans un vase de 2 litres, 100 gr de sulfate d'ammonium pur et sec dans 1 litre d'AzO^3H (D= 1.35 à 1.37) ; d'autre part, on fait dissoudre, dans de l'eau chaude, 300 gr. de molybdate d'ammonium pur ; on laisse refroidir et on complète le volume à 1 litre ; on verse cette solution, en un mince filet, dans la solution nitrique du

sulfate d'ammonium. On laisse reposer pendant 48 heures à la température ordinaire ; on filtre, et on conserve le réactif dans un flacon bien bouché, au frais et à l'obscurité ; dans ces conditions, il est d'une conservation presque illimitée.

2° Acide nitrique. — (D = 1.19 à 1.21).

3° Acide sulfonitrique. — 30 cc. de SO^4H^2 (D = 1.85) dans un litre d'AzO^3H (D = 1.19 à 1.21.)

4° Solution aqueuse a 2 p. 100 de nitrate d'ammonium. — Si la solution est neutre ou alcaline, on lui donne une très légère réaction acide en ajoutant AzO^3H.

5° Alcool a 90-95°, ne donnant pas de résidu par évaporation et n'ayant pas de réaction alcaline.

6° Ether, remplissant les mêmes conditions que l'alcool, suffisamment anhydre pour absorber encore 1 cc. d'eau par 150 cc.

Préparation des solutions à analyser. — L'auteur donne des indications détaillées pour la préparation des solutions d'engrais, de cendres, de terres, etc. ; on peut les résumer en disant que la méthode donnera toujours des résultats comparables quand la prise d'essai de la solution obtenue, diluée à 50 cc., ne contiendra pas plus de 50 milligr. d'acide phosphorique au total et 0 cc. 015 à 0 cc. 03 de SO^4H^2 par 100 cc.

Mode opératoire. — La prise d'essai est placée dans un vase conique ou cylindrique ; on complète son volume à 50 cc. avec AzO^3H, quand on a employé SO^4H^2 dans le liquide d'attaque, et avec de l'acide sulfonitrique dans le cas contraire ; on fait bouillir ; on éloigne du feu et l'on agite le vase, afin de refroidir les parois qui auraient pu être surchauffées ; on ajoute aussitôt 50 cc. de réactif sulfomolybdique ; on laisse reposer et on couvre ; lorsque la plus grande partie du précipité s'est déposée, c'est à-dire après 5 minutes environ, on agite vigoureusement pendant une demi-minute. Après 2 à 18 heures (le temps minimum est de 12 heures pour les terres ou les solutions contenant moins de 3 milligr. d'acide phosphorique), on filtre sur un creuset de Gooch placé sur un aspirateur. Le creuset n'est pas garni d'asbeste, mais d'une rondelle de papier filtre préalablement séchée et tarée avec le creuset. On lave environ quatre fois avec la solution de nitrate d'ammoniaque, puis on remplit le creuset deux fois complètement et une fois à moitié avec l'alcool ; enfin, on termine de la même façon avec l'éther. On porte aussitôt sous un exsiccateur relié à la trompe et dans lequel la pression barométrique ne doit pas être supérieure à 10 ou 20 centimètres de mercure ; on l'y maintient pendant une demi-heure à une heure et on pèse. Le précipité obtenu contient 3.295 p. 100 d'acide phosphorique. L'exsiccateur ne devra contenir ni SO^4H^2 ni chlorure de calcium, car il y aurait alors perte d'eau de cristallisation, et le multiplicateur ne serait plus exact.

E. S.

Analyse de l'oxalate de cérium. — MM. B. POWER et F. SHEDDEN (*The Analyst*, janvier 1901, p. 16). — L'oxalate de cérium commercial employé pour les usages médicaux contient environ 40 p. 100 d'oxalate de cérium ; le reste, 60 p. 100, consiste en un mélange d'oxalate de lanthane et de didyme. Les auteurs ont trouvé que les oxalates de ces trois terres rares ont tous la formule générale $R'''^2(C^2O^4)^3+10H^2O$.

L'essai qualitatif de Knorr, pour la recherche du cérium, est extrêmement sensible : 1 gr. de la substance est chauffé avec 0 cc. 5 de SO^4H^2 ; on ajoute ensuite 10 cc. d'eau et 1 gr. de persulfate d'ammoniaque. On chauffe le mélange à l'ébullition ; une coloration jaune brunâtre se manifeste en présence du cérium.

La méthode la plus exacte, pour doser le cérium en présence du didyme et du lanthane, est basée sur le même principe ; le cérium est oxydé par l'action du persulfate, et, au moyen d'une solution réductrice employée pour reconvertir l'oxyde cérique en oxyde céreux, on détermine la proportion de ce dernier. 0 gr. 5 d'oxalate est chauffé avec modération avec 1 cc. de SO^4H^2 pur. Lorsque toute effervescence a cessé, on ajoute 100 cc. d'eau ; la solution doit être parfaitement limpide ; s'il n'en était pas ainsi et qu'un précipité se soit formé, il suffirait d'ajouter un peu d'acide.

On prépare, d'autre part, une solution de persulfate d'ammoniaque composée de 4 gr. de sel pour 20 cc. d'eau froide.

La solution contenant le cérium est refroidie aux environs de 50 degrés ; on y ajoute 10 cc. de la solution de persulfate préparée comme il a été dit plus haut, puis on porte le liquide à l'ébullition pendant une minute ou deux. Le reste de la solution de persulfate, c'est-à-dire 10 cc., est ajouté en deux fois de la même façon que précédemment, puis on prolonge l'ébullition pendant cinquante-cinq minutes. 40 cc. de SO^4H^2 sont dilués avec 20 cc. d'eau et ajoutés au liquide chaud. Il est nécessaire d'employer ainsi un très grand excès d'acide ; sans cette précaution, le sel cérique pourrait être réduit par suite de la formation de bioxyde d'hydrogène. La solution est abandonnée à la température ordinaire et diluée à 100 cc. On y ajoute une solution décinormale de sulfate ferreux, jusqu'à ce que la coloration jaunâtre ait entièrement disparu. L'excès de sel ferreux est déterminé par une solution décinormale de permanganate et le nombre de cc. de solution de sel ferreux employés à la réduction de sel cérique, multiplié par 1.4, donne la teneur en cérium pour 1 gr. de substance.

On peut aussi employer la méthode suivante pour déterminer le cérium : le mélange des oxydes obtenus par calcination de 0 gr. 5 d'oxalate est placé dans une fiole bouchée de 100 cc., avec 1 gr. d'iodure de potassium et 5 cc. d'HCl. L'air de la fiole est déplacé par un courant d'acide carbonique et on place celle-ci sur un bain-marie, en l'agitant de temps en temps pendant une

demi-heure à une heure, jusqu'à ce que la solution soit complète. On refroidit la fiole ; on ajoute 50 cc. d'eau et on titre la solution avec une liqueur décinormale d'hyposulfite de soude.

Pour l'examen complet d'un oxalate de cérium, on peut également doser l'acide oxalique au moyen d'une solution de permanganate ; le mélange d'oxydes de lanthane et didyme est alors déterminé par différence. H. C.

Dosage du tungstène dans les minerais renfermant des combinaisons du phosphore et de l'arsenic, des silicates, etc. — M. F. BULLNHEIMER (*Chem. Zeit.*, 24, p. 870). — Lorsque les minerais ne contiennent que peu d'impuretés, le dosage du tungstène n'offre pas de difficultés. Il n'en est pas de même lorsqu'on se trouve en présence de combinaisons du phosphore et de l'arsenic, d'étain, de molybdène et de silicates.

Dans ce cas, l'auteur propose la méthode suivante :

On place un morceau de soude caustique de 3 gr. environ dans le fond d'un creuset en nickel. On mélange de 1 à 2 gr. du minerai finement pulvérisé avec 4 gr. de peroxyde de sodium et l'on introduit ce mélange dans le creuset.

On chauffe d'abord avec une petite flamme jusqu'à consistance pâteuse, puis on chauffe plus fort, en agitant constamment, jusqu'à liquéfaction de la masse. Lorsque le fond du creuset commence à rougir, on arrête le feu. La wolframite se désagrège ainsi avec facilité, tandis que la cassitérite reste en partie inattaquée. Après la solidification de la masse, on place le creuset encore chaud dans un vase contenant de l'eau, et, après dissolution complète, on transvase le tout dans une fiole jaugée de 250 cc. Si la solution est colorée en vert par du manganate, on ajoute de l'eau oxygénée jusqu'à décoloration. Après refroidissement, on amène à 250 cc. et on filtre. On prelève la moitié du volume total et on y fait dissoudre 20 gr. de nitrate d'ammonium. On abandonne au repos, pour permettre à l'acide stannique et à la silice de se déposer ; puis on ajoute du nitrate de magnésie en quantité suffisante pour précipiter l'acide phosphorique et l'acide arsénique. Dans ces opérations, il ne faut employer ni chlorures, ni sulfates, qui gêneraient par la suite. Après un repos de 6 à 12 heures, on filtre. On lave le précipité, d'abord à l'ammoniaque, puis à l'eau. Il est absolument nécessaire de laisser déposer l'acide silicique et l'acide stannique avant l'addition du nitrate de magnésie ; sans cette précaution, le précipité entraîne du tungstène.

La solution ammoniacale est acidulée faiblement par AzO^3H, puis additionnée, après refroidissement, de 20 à 30 cc. de nitrate mercureux (200 gr. de nitrate mercureux sont dissous dans 20 cc. d'AzO^3H concentré; on ajoute de l'eau pour faire 1 litre; la solution est conservée sur du mercure). Après quelques

heures, on neutralise presque complètement par l'ammoniaque, puis on laisse déposer jusqu'à ce que le liquide soit complètement limpide. On filtre et on lave le précipité avec de l'eau contenant du nitrate mercureux. Après dessiccation, on brûle le filtre et on calcine fortement à la soufflerie, en permettant l'accès de l'air, jusqu'à poids constant. On volatilise ainsi l'acide molybdique. On arrive plus rapidement à ce résultat en mélangeant le précipité, après une première calcination, avec du chlorhydrate d'ammoniaque. On chauffe de nouveau en fermant le creuset ; finalement, on enlève le couvercle et on chauffe à pleine flamme. J. W.

Appareil pour la recherche de l'arsenic. — M. W. KIRKBY (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 80). — L'emploi de la méthode de Gutreit pour la recherche de l'arsenic exige beaucoup de précautions. L'appareil que propose l'auteur permet de retenir tout l'hydrogène sulfuré qui peut se dégager dans la réaction et de vérifier en même temps la pureté du gaz.

Une fiole de Bohême de 150 cc., dont le goulot est rodé à l'émeri, est bouchée au moyen d'un tube à cinq boules contourné *ad hoc* et terminé par un entonnoir. Les trois boules inférieures renferment une solution d'acétate de plomb, et l'entonnoir est couvert d'un papier préalablement imprégné de chlorure mercurique au vingtième et séché.

Dans la fiole, on introduit la matière avec 40 cc. d'HCl pur et une lame de zinc de 15 millim. sur 5 millim.

Si le gaz dégagé renferme de l'hydrogène sulfuré, la première boule, quelquefois même la deuxième, le retiennent ; la troisième sert de témoin indiquant que la purification est complète. L'hydrogène arsenié, que l'acétate de plomb ne retient pas, vient alors tacher le papier au sublimé. A. D.

Analyse de la tourbe. — M. BORNTRÆGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p 694). — L'auteur établit une distinction entre la tourbe légère et claire et la tourbe lourde et foncée. La première est de formation récente ; la seconde date souvent de plusieurs siècles. Elles proviennent toutes deux de la décomposition lente des plantes des marais et contiennent les substances suivantes : eau, acide humique, ammoniaque, cellulose, protéine, cire minérale, gypse, oxyde de fer et sable.

La seconde espèce de tourbe est de deux à trois fois plus dense que la première.

Voici la composition centésimale moyenne de ces 2 tourbes, séchées à 100 degrés :

	Cellulose	Ac. humique	Azote
	—	—	—
Tourbe claire. . . .	95 à 90	5 à 10	0,5 à 1
Tourbe noire. . . .	58 à 48	40 à 50	2 à 2,5

Pour les emplois agricoles de la tourbe, il est essentiel de doser séparément l'acide humique et la cellulose, contrairement à la méthode usitée en France, où l'on se contente de doser la cellulose et l'acide humique par différence.

Pour doser l'eau, la tourbe est finement divisée et séchée à 100 degrés jusqu'à poids constant. La teneur en eau varie entre 10 et 40 p. 100. La cire minérale est dosée par épuisement de la substance sèche au moyen de l'éther anhydre. La teneur varie entre 0,5 et 1 p. 100.

Le dosage de l'azote se fait sur 2 gr., par la méthode de Kjeldahl. La teneur varie entre 0,5 et 2,5.

On dose l'ammoniaque en faisant bouillir 5 gr. de tourbe avec de l'eau et 2 cc. de SO^4H^2 au 1/3. On filtre et on lave. On dose l'ammoniaque dans le liquide filtré en distillant avec la soude, par le procédé connu.

En général, la tourbe contient la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque et la moitié à l'état de protéine.

Comme l'azote ammoniacal a deux fois plus de valeur au point de vue agricole que l'azote albuminoïde, il est recommandable de le doser séparément.

Pour doser l'acide humique et la cellulose, on fait bouillir, pendant 1 heure, de 1 à 2 gr. de tourbe, suivant qu'elle est foncée ou claire, avec environ 5 gr. de carbonate de soude et 200 gr. d'eau. On repète cette opération 3 fois. On recueille la matière sur un filtre taré. On lave et on sèche à 105 degrés. On obtient ainsi la cellulose brute. La liqueur brune qui contient l'acide humique à l'état d'humate de soude est acidulée par HCl. On chasse l'acide carbonique par une ébullition suffisante ; on rassemble l'acide humique sur un filtre en amiante taré. On sèche à 105 degrés et on pèse. La cellulose varie entre 30 et 75 p. 100, et l'acide humique entre 5 et 50 p. 100.

Pour doser les cendres, on carbonise 1 gr. de tourbe dans une capsule de platine, après addition de nitrate d'ammoniaque.

La terre de Cassel contient de 97 à 98 p. 100 d'acide humique.

Si la tourbe doit servir au chauffage industriel, il faut déterminer son pouvoir calorifique. J. W.

Dosage électrolytique du bismuth et du cadmium. — M. DMITRY BALACHOWSKY (*Comptes rendus* du 16 juillet 1900, p. 179 et 6 août p. 384). — L'auteur a pu obtenir un dépôt de bismuth métallique adhérent à la cathode et permettant les lavages et les déterminations quantitatives en électrolysant une solution de sulfate ou de nitrate, peu acide et exempte de chlore, de brome et d'iode, sous une faible intensité de courant et un faible voltage, en se servant d'électrodes dépolies.

On prend 0 gr. 5 à 0 gr. 8 de sel dissous dans 5 à 6 cc. d'AzO^3H

et étendu dans 150 cc. d'eau ; on ajoute ensuite 3 à 4 gr. d'urée. L'électrolyse est faite à la température de 60 degrés, avec un courant de 1,9 volt et 0,03 à 0,05 ampère ND_{100}. Il est nécessaire de ne pas dépasser 0,07 ampère pour éviter la précipitation d'oxyde. On maintient le courant pendant 6 à 8 heures ; on lave à l'eau et à l'alcool, sans cesser de faire passer le courant, et l'on sèche à 100 degrés, puis l'on pèse. On peut remplacer l'urée par l'aldéhyde formique ou par l'aldéhyde éthylique.

On peut également obtenir un dépôt de cadmium métallique pur et très adhérent en opérant de la manière suivante : on se sert, pour opérer le dépôt, de la capsule de Classen, recouverte de cuivre par dépôt électrolytique, et on effectue l'électrolyse sur le sulfate de cadmium dissous dans l'eau (1 à 2 gr. dans 150 cc. d'eau) et additionné de 5 cc. d'AzO^3H par gr. de sel. La température doit être de 60 degrés, et le courant de 2,8 volts et 0,4 ampère ND_{100} au début de l'opération ; on l'augmente vers la fin à 3,5 volts et 0,6 ampère ND_{100}. On constate la fin de l'opération avec le sulfure d'ammonium ; on lave à l'eau, puis à l'alcool, et l'on pèse après dessiccation à 100 degrés.

Pour le dosage du cadmium, on peut également suivre la même méthode que pour le bismuth, en ajoutant à la solution soit de l'urée, soit de l'aldéhyde formique (avec un courant de 2.5 volts, 0,3 ampères et une température de 40 à 60 degrés). Comme pour le dosage du bismuth, il faut éviter la présence de quantités notables de chlore, de brome et d'iode ou d'un grand excès d'AzO^3H. G. S.

Paradiazonitraniline pour la recherche de la saccharine et de l'acide salicylique. — M. RIEGLER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 20 septembre 1900). — *Saccharine.* — Pour la caractériser, on en prend 1 à 2 centigr., qu'on dissout dans 10 cc. d'eau à l'aide de 2 gouttes d'une solution de soude à 10 p. 100 ; on ajoute à la solution, goutte à goutte, une solution de paradiazonitraniline, en agitant après chaque goutte, et cela jusqu'à disparition de la couleur vert-jaunâtre du liquide ; on ajoute 10 cc. d'éther ; on agite ; on décante la partie aqueuse ; on ajoute à la solution éthérée 20 à 30 gouttes de solution de soude à 10 p. 100 ; on agite, et on voit la couche inférieure aqueuse se colorer en brun-jaunâtre, tandis que la couche éthérée est colorée en vert.

Acide salicylique. — Pour le caractériser, on en prend 1 à 2 centigr., qu'on dissout dans 10 cc. d'eau alcalinisée, en procédant comme ci-dessus ; on ajoute de la paradiazonitraniline comme précédemment, jusqu'à disparition de la coloration rouge ; on ajoute de l'éther ; on agite ; on décante la couche aqueuse, et on ajoute 20 à 25 gouttes de solution de soude ; après agitation, on voit la couche aqueuse se colorer en rouge, tandis que la

couche éthérée reste incolore ; si l'on sépare la couche aqueuse rouge, et qu'on ajoute 5 cc. de solution ammoniacale concentrée à la solution éthérée incolore, celle-ci reste incolore, mais la solution ammoniacale se colore en rouge,

Mélange de saccharine et d'acide salicylique. — On prend 2 à 3 centigr. du mélange, qu'on dissout comme il est dit précédemment ; on opère ensuite dans les mêmes conditions que ci-dessus ; après addition de 20 à 30 gouttes de soude, on remarque un anneau rouge-brun entre la solution de soude et la solution éthérée. Si l'on agite, la solution de soude se colore en rouge, et la solution éthérée en vert ; si l'on enlève la couche inférieure rouge, et qu'on ajoute à la solution éthérée verte 5 cc. d'ammoniaque, celle-ci se colore en violet, et la solution éthérée devient incolore.

Pour préparer la solution de paradiazonitraniline, on prend 2 gr. 50 de paranitraniline, qu'on mélange avec 25 cc. d'eau et 5 cc. de SO^4H^2 pur et concentré ; on chauffe ; lorsque la solution est limpide, on ajoute 25 cc. d'eau et 1 gr. 50 de nitrite de soude dissous dans 20 cc. d'eau ; on agite ; on complète 250 cc. avec de l'eau et on filtre.

Détermination quantitative des semences étrangères dans les tourteaux. — M. A. Y. GREVILLIERS (*Die landwirts. Versuchs-Stationen* 1901, f. I-II, p. 107). — Le tourteau est réduit en poudre fine et on en fait des préparations en l'étendant en couches minces sur des porte objets ; ceux-ci sont recouverts d'un lamelle et on fait couler de l'eau par l'interstice. On comprime avec précautions les lamelles et on les porte sous un microscope à faible grossissement, muni d'une chambre claire ; l'auteur s'est servi de l'oculaire 0 et de l'objectif 1 de Leitz. Au moyen de la chambre claire, on dessine alors sur du papier approprié tous les contours des éléments qui se présentent dans le champ de vision, en ayant soin de faire une remarque à chaque dessin pour indiquer à quelle semence il se rapporte ; on ne dessine bien entendu que les éléments d'une même couche, par exemple, pour le lin, l'assise des cellules rondes ; pour le chanvre, le tissu palissadique. On fait la même opération pour différentes préparations et champs de vision ; les particules de tourteau doivent être serrées sur le verre, pour qu'on ne puisse les distinguer les unes des autres à l'œil nu. Il est nécessaire, d'après l'auteur, de faire au moins 24 séries de dessins. Le papier est ensuite découpé selon les contours des figures et on réunit les morceaux correspondants à une même semence ; on pèse séparément chaque collection et on obtient ainsi un rapport entre les quantités-surfaces des différents éléments dont se compose le tourteau. Pour passer des quantités-surfaces aux quantités-poids,

on fait des déterminations sur les semences mêmes. L'auteur indique les quelques chiffres suivants :

Cameline	1 centimètre carré	= 0 gr. 019
Lin d'Azof	»	= 0 — 025
Chanvre	»	= 0 — 043
Moutarde des champs	»	= 0 — 028

On établit facilement les coefficients qui permettent de fixer les rapports-poids qui existent entre les différentes semences. Pour les éléments étrangers qui n'existent qu'en petite quantité, on peut se contenter d'un rapport établi approximativement. Cette méthode est à peu près la seule qui permette de faire des déterminations quantitatives ; elle donne, d'après les résultats présentés par l'auteur, des valeurs assez approchées, qui peuvent suffire dans bien des cas ; elle n'est applicable qu'aux semences qui se retrouvent entières dans le tourteau, c'est-à-dire qui ne subissent pas de décorticage, comme, par exemple, l'arachide, le coton, etc.

E. S.

Dosage du cuivre dans les pyrites, par la précipitation avec l'aluminium et l'électrolyse. — M. O. N. HEIDENREICH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 15). — On sait qu'en électrolysant du cuivre en présence d'une grande quantité de fer, les résultats ne sont pas exacts, parceque le sulfate ferrique gêne le dépôt du cuivre sur l'électrode ; de là la nécessité, en présence d'une grande quantité de fer, de précipiter d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré ou l'hyposulfite de soude. L'auteur recommande l'emploi de l'aluminium ; on réalise ainsi une économie de temps, et les résultats qu'on obtient sont très exacts. Le déplacement du cuivre de sa solution se fait bien mieux à l'aide de l'aluminium qu'avec le fer ou le zinc. Quand on emploie le zinc pour déplacer le cuivre, il en reste toujours une petite proportion dans la solution, et l'on est exposé à avoir, par l'électrolyse, une petite quantité de zinc mêlée au cuivre. L'auteur opère de la façon suivante :

On traite par le réactif de Lunge de 2 à 5 gr. de pyrite cuprifère. L'attaque doit se faire dans une fiole conique. Après dissolution, on verse le liquide dans une capsule de porcelaine et on évapore à siccité ; on reprend par HCl étendu et on évapore de nouveau à siccité. On répète deux fois la même opération, afin de chasser la totalité de AzO^3H, puis on ajoute 5 cc. d'HCl étendu et 10 cc. d'eau. Quand la dissolution est complète, on verse la liqueur dans une fiole conique de 500 cc.; on étend à 100 cc., puis on ajoute de l'aluminium en lames (on en met un excès) et on a soin de couvrir la fiole d'un entonnoir. On chauffe légèrement au bain de sable ; le cuivre se précipite rapidement. Lorsque la solution est devenue incolore, on filtre. Le cuivre et l'aluminium

en excès restent sur le filtre. On lave à l'eau chaude, jusqu'à disparition complète de l'acidité. On sèche et on incinère dans un creuset de porcelaine, puis on ajoute un petit excès d'AzO^3H et l'on chauffe au bain-marie, en recouvrant le creuset d'un verre de montre, jusqu'à ce que le cuivre soit redissous. On lave le verre de montre et on filtre la solution dans une capsule de platine. Après avoir ajouté un peu d'acide nitrique et d'acide sulfurique, on soumet le liquide à l'électrolyse. Les résultats ne sont pas faussés par la présence de petites quantités de cobalt, de nickel, de zinc et de plomb. En effet, les sels des trois premiers métaux ne sont pas décomposés par le courant en solution acide. Quant au plomb, s'il y en a, il se dépose au pôle positif à l'état de peroxyde. L'auteur se propose d'appliquer la même méthode (précipitation par l'aluminium) au dosage du nickel, du cobalt et du plomb.

Nouvelle méthode de dosage de l'acide malique. — M. A. HILGER (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs u. Genussmittel*, 1901, 2, p. 49). — C'est à la suite des observations du Dr H. Ley concernant le pouvoir réducteur exercé par l'acide malique sur le chlorure de palladium que l'auteur a été amené à utiliser ces propriétés réductrices pour doser l'acide malique. Les acides succinique, tartrique et acétique ne réduisent pas le chlorure de palladium. C'est à l'ébullition, en liqueur neutre ou légèrement alcaline, que s'effectue la réduction du chlorure de palladium par l'acide malique. 1 gr. d'acide malique précipite 0 gr. 294 de palladium métallique de sa solution.

C'est principalement pour le dosage de l'acide malique dans les vins que l'auteur recommande cette méthode. La glycérine, l'acide glycolique, le tannin, la matière colorante et le sucre exercent également une action réductrice sur le chlorure de palladium.

Voici le procédé employé par l'auteur pour doser l'acide malique dans le vin : on évapore au bain-marie 100 cc. de vin, jusqu'à ce que le volume soit réduit au tiers ; puis on verse dans le liquide ainsi réduit du sous-acétate de plomb, jusqu'à réaction faiblement alcaline. Le précipité, qui renferme l'acide malique, est jeté sur un filtre et lavé à 4 ou 5 reprises à l'eau froide ; on le redissout dans l'acide acétique ou nitrique étendu. On porte à l'ébullition et l'on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline ; en même temps, on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique pendant 10 minutes. Après filtration, on concentre la liqueur de manière à avoir au moins à 100 cc. ; on neutralise avec HCl et l'on verse dans une fiole conique de 500 cc. On ajoute 10 cc. d'une solution à 5 p. 100 de chlorure de palladium, et on chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes. Il se produit alors un vif dégagement d'acide carbonique, et le chlorure de palladium se réduit. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on rend

légèrement acide par HCl, et l'on continue à chauffer au bain-marie, jusqu'à ce que le palladium se rassemble au fond du vase. On filtre, on lave et l'on sèche. Après avoir chauffé le métal dans un courant d'acide carbonique, on le pèse. J. W.

Détermination facile et rapide de l'acide humique. — M. H. BORNTRÆGER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, p. 790). — On sait combien il est difficile de filtrer et de laver l'acide humique précipité de sa solution alcaline par HCl.

C'est pour éviter ces inconvénients que l'auteur recommande le procédé suivant : on commence par préparer une solution type, en faisant dissoudre 10 gr. de brun de Cassel dans 100 cc. d'eau tenant en solution 3 gr. de carbonate de soude calciné ; on chauffe à l'ébullition pendant 1 heure, et on complète à 1 litre.

1 cc. de cette solution correspond à 0 gr. 01 d'acide humique (1 gr. de brun de Cassel contient environ 98 p. 100 d'acide humique).

D'autre part, on prépare une solution de chlorure de chaux en délayant 20 gr. de chlorure de chaux dans 1 litre d'eau, et on filtre cette solution.

Exemple : on ajoute à 10 cc. de la 1re solution 3 cc. d'HCl concentré et on titre à l'aide de la solution de chlorure de chaux à froid ; on note le nombre de cc. nécessaire à la décoloration. S'il a fallu, par exemple, 15 cc., ceux-ci correspondent à 0 gr. 1 d'acide humique. Pour doser l'acide humique dans une terre (tourbe, lignite), on pèse exactement 20 gr. de la substance, qu'on fait dissoudre dans 100 cc. d'eau renfermant 3 gr. de carbonate de soude calciné. On fait bouillir pendant 1 heure ; on ramène à 1 litre et on filtre ; on procède ensuite à l'analyse comme plus haut : on prélève 10 cc. ; on ajoute 3 cc. d'HCl concentré et on titre avec la solution de chlorure de chaux. S'il a fallu employer 6 cc. de cette solution, on a :

$$x = \frac{0.1 \times 6}{15} = 0.04 \text{ ou } 4 \text{ p. } 20 \text{ gr. ou } 20 \text{ p. } 100.$$

La terre à analyser renfermait donc 20 p. 100 d'acide humique. J. W.

Dosage du manganèse et du cobalt à l'état de phosphates. — M. H. D. DAKIN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1900, 12, p. 784). — L'auteur a appliqué au cobalt et au manganèse une méthode qu'il avait employée pour le dosage du zinc (1).

Une solution de sulfate de manganèse est additionnée d'un excès (10 à 20 fois le poids du manganèse présent) de phosphate

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 389.

diammonique et chauffée au bain-marie. Le phosphate trimanganique amorphe qui se précipite d'abord se transforme rapidement en phosphate mangano-ammonique bien cristallisé. On filtre après une demi-heure, et on lave avec une solution chaude à 1 p. 100 de phosphate d'ammoniaque, puis, quand il n'y a plus de sulfate, avec de l'alcool dilué. Il est plus convenable de se servir du creuset de Gooch. Le creuset est seché avec son contenu, calciné à l'air et pesé. On obtient des résultats très exacts. Les conditions qui conviennent le mieux sont l'emploi d'un grand excès de phosphate d'ammoniaque et le lavage complet avec une solution à 1 p. 100 de phosphate d'ammoniaque. On a essayé de peser le phosphate mangano-ammoniaque séché à 100 degrés et les résultats ont aussi été très exacts. Pour l'emploi pratique de la méthode, le liquide doit être presque neutre.

Les mêmes essais ont été faits avec le cobalt. Une quantité pesée de carbonate de cobalt pur a été dissoute dans SO^4H^2 étendu ; la solution a été presque neutralisée par l'ammoniaque et traitée comme dans le cas du manganèse. Il se forme, d'abord, un précipité amorphe violet, qui passe au bleu foncé, puis se transforme en un phosphate ammoniaco-cobaltique d'un beau rouge et bien cristallisé.

On peut peser le cobalt, soit à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique séché à 100 degrés, soit à l'état de pyrophosphate. Dans les deux cas, les résultats sont très exacts. J. W.

Oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potasse. — MM. GEORGIEVICZ et L. SPRINGER (*Chemiker Centralblatt*, 1900, II, p. 4). — Les premières gouttes de la solution de permanganate employées pour le titrage d'une solution d'acide oxalique se décolorent plus lentement que les gouttes suivantes. Les auteurs attribuent ce fait à la présence du sulfate de manganèse, et ils ont remarqué que les premières gouttes sont décolorées aussi rapidement, si l'on ajoute à l'acide oxalique une trace de sulfate de manganèse. Les auteurs croient que le permanganate réagit sur le sulfate de manganèse en donnant du bioxyde de manganèse, qui, en présence de l'acide sulfurique, joue le rôle d'oxydant. En effet, dans toutes les phases de l'oxydation, les auteurs ont pu constater la formation d'un bioxyde, dont la présence leur a été démontrée par la mise en liberté de l'iode qui se produit après contact de l'iodure de potassium, et par la coloration jaune d'une solution de titane. C. F.

Détermination du raffinose dans les produits sucrés fortement colorés. — M. A. HINZE (*D. deutsche Zucker*, 1900, N° 49, p. 1828). — La troisième réunion de la Commission d'unification des méthodes d'analyse des sucres, tenue à Paris en

1900, a décidé de ne conserver, comme réactifs clarifiants, que l'alumine colloïdale de Scheibler et l'acétate de plomb préparé d'après les prescriptions de la Pharmacopée allemande. Le dosage du raffinose se fait généralement d'après la méthode de Herzfeld, et cet auteur exclut absolument l'acétate de plomb pour la décoloration des solutions sucrées devant subir l'inversion. Si l'on applique cette méthode à l'analyse de produits très colorés, le dosage du raffinose devient tout à fait incertain. L'auteur défeque ces solutions comme pour le dosage du sucre inverti et enlève l'excès de plomb par le carbonate de soude. Herzfeld a objecté à cette méthode que les acétates formés immobilisent une partie de HCl et que l'inversion peut ne pas être complète, le pouvoir inversif de l'acide acétique étant très faible à la température à laquelle on opère. Hinze a lui-même constaté que la substitution partielle ou totale de l'acide acétique à HCl donne des résultats trop faibles, mais il a également observé qu'un léger excès d'HCl suffit à écarter cette cause d'erreur. Si l'on porte de 5 cc. à 7 cc. la quantité d'HCl employée pour l'inversion du demi-poids normal (13 gr. 024) dissous dans 100 cc., les résultats sont encore très concordants. Il a vérifié cette méthode sur des sucres de bas produits et des mélasses auxquels il avait ajouté des quantités connues de raffinose. L'emploi du noir animal n'est pas à recommander. E. S.

Chlorydrate de phénylhydrazine, réactif de l'aldéhyde formique. — M. PILHASTRY (*British and colonial Druggist*). — L'auteur considère le chlorhydrate de phénylhydrazine comme le réactif le plus sensible du formol ; il se sert d'une solution de 1 gr. de ce sel dans 100 cc. d'eau distillée, et il ajoute à cette solution 1 gr. 50 d'acétate de soude. Pour la recherche du formol, on prend 3 centigr. de la solution à examiner, à laquelle on ajoute 4 gouttes de réactif et 5 gouttes de SO^4H^2 ; il se produit, au bout de quelques instants, une coloration verte ; on observe cette coloration au bout de trois minutes avec une solution ne renfermant pas plus de 1/250000 de formol.

Taches de sang et taches de rouille. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1900, p. 693). — Le sang qui a subi, pendant un certain temps, l'action de la rouille s'altère de telle façon que la matière colorante devient insoluble dans l'eau et ne peut plus donner les cristaux de Teichmann (hémine) ; cependant, elle reste soluble dans l'ammoniaque et peut, après acidification par l'acide acétique, agir sur la résine de gaïac en présence de l'eau oxygénée ou de l'essence vieille de térébenthine. Dans la solution ammoniacale, on peut déceler le fer organique et la substance organique azotée (albumine). Cette solution alcaline ne présente, au spectroscope, aucune bande d'absorption.

Ces diverses réactions constituent une probabilité, mais non une certitude, étant donnée l'absence de la réaction de Teichmann.

A. D.

Dosage des huiles essentielles dans les solutions ou dans les drogues. — MM. N. WENDER et G. GREGOR (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1900, p. 46). — Le procédé que proposent les auteurs est basé sur l'augmentation de volume subi par un volume déterminé d'éther de pétrole, que l'on agite, soit avec la solution alcoolique d'essence, soit avec le produit de la distillation de la drogue dans un courant de vapeur d'eau. La solution d'essence doit être acidulée par l'acide sulfurique dilué. L'appareil employé ressemble à l'appareil de Rose pour le dosage du fusel dans l'alcool.

A. D.

Bicarbonate de lithine. — M. L. F. KEBLER (*American Journal of pharmacy*, 1900, p. 580). — Le produit vendu sous le nom de bicarbonate de lithine est en croûtes cristallines blanches, solubles dans 75 parties d'eau à 15 degrés ; la solution est alcaline au tournesol.

Le sel, chauffé à 200 degrés, perd 0.29 p. 100 de son poids; cette perte augmente à peine si l'on élève la température. Mêlé à 2 parties de sulfate d'ammoniaque et chauffé, il donne du sulfate de lithine, correspondant à 98.39 p. 100 de carbonate. Par la méthode volumétrique, on trouve 97.97 p. 100. A l'état de phosphate, on obtient 18.42 p. 100 de lithium, correspondant à 97.39 p. 100 de carbonate.

Le carbonate de lithine contient 18.918 p. 100 de lithium et le bicarbonate 10.294.

Le bicarbonate examiné est donc du carbonate. A. D.

Pouvoir rotatoire de l'huile de ricin. — M. E, DOWZARD (*Pharm. Journal*, 1900, p. 458). — Tandis que les huiles fixes, sauf celles de sésame et de coton, ont une action optique qui ne dépasse pas — 0°5 pour 200 millim., celle de l'huile de ricin varie de 8°3 à 9°.

Cette action, excepté pour le croton et le ricin, est due, non aux glycérides eux-mêmes, mais à la présence d'une petite quantité de cholestérol. Dans l'huile de ricin, c'est l'acide ricinoléique qui contient un atome de carbone asymétrique qui donne l'activité optique.

En examinant au polarimètre à pénombres de Laurent cinq échantillons d'huile de ricin, provenant des Indes orientales, d'Italie ou de France, l'auteur a trouvé

8°37, 8°63, 8°50, 8°70, 8°93

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique pour l'analyse des urines, par G. Mercier, pharmacien de 1re classe, lauréat de l'Ecole supérieure de Paris, 3e *édition*, 1 vol. in-16 j. de 207 p., avec 44 fig. et 4 pl. col. (J.-B. Baillère éditeur). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 4 fr. — Dans ce livre, M. Mercier indique les procédés et dosages des éléments de l'urine, donne des tables d'analyse et étudie la recherche des médicaments éliminés par l'urine. L'analyse de l'urine est décrite sous cinq grandes divisions : 1° Caractères ; 2° Éléments normaux ; 3° Eléments pathologiques ; 4° Examen microscopique ; 5° Principes accidentels (médicaments, etc.).

La nouvelle édition comporte d'importantes et utiles additions, parmi lesquelles nous citerons : le *dosage de l'acide urique* à l'état d'urate d'argent, *deux nouveaux uréomètres*, la *recherche* et la différenciation de la *peptone* ou *hémialbuminose* ; la *recherche de la bile* par la réaction de Jolles ; le dosage de l'*azote total* et un aperçu sur les principaux *rapports d'échange* ; de nouveaux tableaux pour le dosage du *sucre*.

Analyse chimique et purification des eaux potables, par P. Guichard, 1 vol. de 199 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Cet aide mémoire arrive au moment où la question de la purification de l'eau vient d'agiter la presse politique et scientifique, les Conseils d'hygiène et les administrations municipales. L'eau pure, du reste, est toujours une actualité. Il n'est pas de sujet qui intéresse à plus juste titre le savant, aussi bien que le public. L'auteur, qui s'en occupe depuis longtemps, s'est efforcé de résumer, dans les quelques pages d'un aide-mémoire, les principes rationnels qui doivent diriger aussi bien les villes que les particuliers.

Après avoir défini l'eau potable, l'auteur passe en revue les procédés d'analyse chimique de l'eau, les impuretés minérales et organiques mortes ou vivantes. Il étudie ensuite la distribution de l'eau dans les villes, question qui n'est connue que par des documents anciens ou faux ; il donne les premiers résultats d'une enquête qu'il poursuit sur cette question et dont les résultats complets seront publiés ultérieurement. Enfin, il examine l'eau transformée en eau d'égout et enfin la purification de ces eaux résiduaires.

En résumé, l'auteur a réuni dans cet aide-mémoire les documents nécessaires aussi bien au praticien qu'au théoricien, et il a réussi à le faire complètement et clairement.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — Nous avions annoncé l'année dernière l'apparition du premier fascicule de ce Bulletin scientifique paru en mars. Depuis un an, MM. Roure-Bertrand ont fait paraître 2 nouveaux fascicules : l'un en octobre 1900, l'autre en mars 1901.

Chacun de ces bulletins, qui contient 72 pages, est divisé en 3 parties : la première partie relate les travaux scientifiques poursuivis par la maison Roure-Bertrand ; la seconde partie est une revue industrielle, et la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

Dans chacune de ces parties, les chimistes trouveront de fort utiles renseignements.

MM. Roure-Bertrand ont rendu leur Bulletin plus attrayant en y faisant figurer de belles photogravures, montrant la cueillette de plusieurs fleurs utilisées en parfumerie et la distillation de la lavande.

Parmi les travaux scientifiques du Bulletin, signalons particulièrement les recherches sur le mode de formation des essences dans les végétaux, et les recherches sur le rôle de la fonction chlorophyllienne dans l'évolution des composés odorants.

Nous devons féliciter MM. Roure-Bertrand de poursuivre la publication de leur intéressant Bulletin.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 29 octobre au 3 décembre 1900 (1).

305.403.— 15 novembre 1900. — **Rave**. — Production et applications d'un antioxyde dénommé : *Métallos*.

305.696. — 24 novembre 1900. — Société anonyme des **Produits Fred. Bayer & Cie**. — Procédé pour la production des anhydrides des acides organiques.

305.790.— 28 novembre 1900. — **Picot**. — Procédé de fabrication de l'acide carbonique et de l'oxygène chimiquement purs.

305.909.— 3 décembre 1900. — **Société Badische Anilin & Soda Fabrik**. — Procédé de préparation de l'acide phénylglycine-o-carboxylé.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Distinction honorifique. — Par arrêté du 28 mars 1901, M. Michaut-Beauchamp, de Charenton, membre du Syndicat des chimistes, a été nommé *Officier d'Académie*. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE très sérieux, ayant fait ses études dans laboratoire de recherches de l'Université, sortant de sucrerie, cherche emploi dans industrie ou laboratoire agricole. — S'adresser au bureau des *Annales* aux initiales E. D.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Note sur la composition d'une pluie dite « de sang »

Par MM. Ferdinand Jean et J. Bruhat.

Le 10 mars 1901, il est tombé en Sicile, notamment à Palerme et à Lescara une pluie, dite *de sang*, laissant d'abondantes poussières dont un petit échantillon a été envoyé à la Société française d'hygiène, qui nous a demandé d'en faire l'examen et l'analyse.

Cette poussière est d'une grande ténuité ; elle passe en presque totalité au tamis de soie ; elle présente une couleur d'ocre pâle et n'accuse pas de réaction alcaline ou acide au papier de tournesol humide. Elle ne cède à l'eau que très peu de matières solubles. Chauffée sur la lame de platine, elle charbonne et laisse un résidu fixe rougeâtre.

L'examen au microscope de la poussière montre : 1° des fragments de silice très petits et de formes diverses ; 2° des matières amorphes solubles, faisant effervescence dans l'acide chlorhydrique dilué ; 3° des débris végétaux (fibres ligneuses, cellules végétales, fragments de mycélium, spores de champignons, *aspergillus* à spores rondes et *penicillium* à spores ovales) ; 4° des fragments de diatomées de formes diverses ; 5° enfin, de petit corps irrégulièrement polyédriques, colorables en bleu par l'iode.

Ensemencées sur moût gélatiné, ces poussières ont donné une abondante culture d'*aspergillus*.

Ne disposant, pour l'examen, que de 3 décigrammes de matière, l'analyse quantitative n'a pu être faite d'une façon bien détaillée ; mais les résultats rapportés ci-dessous suffisent pour établir la composition de ces poussières, par groupement des principaux éléments :

Humidité	0.974
Matières organiques et volatiles au rouge	9.740
Chlorures et sulfates de sodium et de potassium	1.948
Carbonates de fer, de chaux et de magnésie	23.051
Oxyde ferrique et alumine	4.545
Silice	59.732
	99.990

Mai 1901.

La composition chimique de ces poussières éloigne toute idée d'origine volcanique ; par contre, elle offre une analogie très grande avec la pluie de poussières, tombée aux Canaries en 1883, qui a été relatée par M. Teisserenc de Bort et qui, analysée à Madrid, fut trouvée composée de silice, de carbonate de magnésie et d'oxyde de fer, avec traces de chlorures alcalins, ce qui paraît être la composition du sol dans beaucoup de régions du Sahara.

Etant données ces analogies de composition, nous nous croyons autorisés à attribuer à la pluie de poussières tombée à Palerme le 10 mars 1901 une origine saharienne.

Nous devons faire remarquer, cependant, que, d'après M. Tacchini, les poussières qui proviennent du Sahara auraient une réaction acide qui fait « qu'elles brûlent les végétaux et causent « de grandes pertes aux agriculteurs de la Sicile ». Comme la poussière analysée par nous est neutre au tournesol, l'observation de M. Tacchini serait à vérifier, car, si les sables du Sahara renferment, comme les poussières que nous avons analysées, plus de 20 p. 100 de carbonates alcalino-terreux, ces poussières ne peuvent, à aucun moment, présenter la réaction acide signalée par M. Tacchini.

(*Laboratoire de la Société française d'hygiène.*)

Analyse des cuivres industriels,

Par M. A. Hollard.

M. P. Truchot, dans un article paru dans les *Annales* (n° du 15 décembre 1900), fait remarquer que j'ai omis le manganèse parmi les impuretés à doser dans le cuivre industriel (voir A. Hollard : Analyse du cuivre industriel ; *Annales de chimie analytique* du 15 septembre 1900). M. Truchot ajoute que cet élément existe notamment dans les cuivres du Boléo et dans certains cuivres d'Arizona.

N'ayant jamais rencontré cet élément dans les cuivres, j'ai fait part à M. Truchot lui-même de l'étonnement que me causait son affirmation ; celui-ci a bien voulu m'envoyer du Boléo deux échantillons de cuivres *manganésifères* de son choix. Je les ai analysés et n'ai pas trouvé trace de manganèse. Il est vrai que chacun de ces échantillons était accompagné de petites quantités de scories qui, elles, étaient très riches en manganèse, ce qui explique la méprise de M. Truchot.

Le manganèse étant éminemment scorifiable, les mattes de cuivre manganésifère perdent, au cours de leur traitement

métalllurgique, la totalité de cet élément, avec la plus grande facilité.

Voici comment j'ai opéré pour la recherche du manganèse :

J'ai dissous dans AzO^3H le cuivre, *débarrassé avec le plus grand soin des scories* qui l'accompagnaient. Pour 2 gr. de cuivre, j'ai employé 20 cc. d'acide à 36° ; le volume a été étendu à 300 cc. La solution, électrolysée avec mes électrodes (voir *Annales de chimie analytique* du 15 décembre 1900) et avec un courant de 0,5 ampère, a été ainsi débarrassée de tout son cuivre. Le dépôt formé à l'anode a été redissous dans la liqueur, et celle-ci, additionnée d'acide nitrique et de bioxyde de plomb, a été chauffée à l'ébullition. Il n'y a eu aucune coloration rose d'acide permanganique.

Dosage de la chaux, de la magnésie et de l'acide phosphorique en présence d'une notable proportion de peroxyde de fer,

Par M. H. Pellet.

Lorsque, dans des cendres de végétaux ou dans une terre ne renfermant qu'une minime proportion de fer, on veut doser la chaux, la magnésie et l'acide phosphorique, les méthodes ordinaires ne présentent aucune difficulté ; mais lorsque la quantité des principes ferrugineux devient assez considérable, les résultats sont irréguliers, et on obtient souvent des précipitations anormales.

Prenons, par exemple, le cas de l'analyse d'une terre contenant 2 à 3 p. 100 de chaux, 1 à 2 p. 100 de magnésie, 0,15 à 0,25 p. 100 d'acide phosphorique, en présence de 5 à 10 p. 100 de fer.

Pour la *chaux*, après avoir fait la dissolution ordinaire dans l'acide nitrique ou chlorhydrique, la silice étant séparée, nous prenons un volume déterminé, représentant, par exemple, 2 ou 5 gr. de matière.

On neutralise l'excès d'acidité au moyen de l'ammoniaque, en saturant le maximum de l'acide sans avoir de précipité ; on acidifie par quelques centimètres cubes d'acide acétique ; on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, puis un peu d'ammoniaque, afin d'être certain de ne plus laisser d'acidité minérale ; on a donc un liquide fortement acidifié par l'acide acétique. L'addition d'oxalate d'ammoniaque produit souvent un précipité d'oxalate de chaux, le sel ammoniacal neutralisant l'acidité minérale.

On chauffe et on continue l'opération comme d'habitude ; mais, lorsqu'il y a du fer, la précipitation de l'oxalate de chaux est

incomplète, si l'on n'a pas soin de mettre un très grand excès d'oxalate d'ammoniaque ; afin d'être certain que la proportion de réactif est suffisante, il faut que la liqueur change de couleur ; d'abord rougeâtre, elle doit passer à une teinte légèrement verdâtre ; on remarque également la précipitation de la chaux, qui devient plus abondante ; si l'on calcule la dose d'oxalate d'ammoniaque ajoutée, elle représente une proportion capable de précipiter 15 et 20 fois plus de chaux qu'il n'y en avait dans l'échantillon de terre analysé, mais cet excès est indispensable pour obtenir des résultats concordants et précipiter complètement la chaux de la solution ferrugineuse.

Il n'est donc pas toujours prudent de calculer à l'avance le volume de solution d'oxalate d'ammoniaque à ajouter dans un liquide pour précipiter toute la chaux, sans grand excès de réactif.

Pour la précipitation de la *magnésie* en présence du fer, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on doit observer également quelques précautions.

La dose de citrate d'ammoniaque doit être considérable, comme celle de l'oxalate, et, par exemple, pour 50 cc. d'une solution représentant 2 gr. 5 ou 5 gr. de terre, il faut mettre à l'avance 70 cc. de citrate d'ammoniaque préparé selon la formule de Pétermann, alors que, pour maintenir la chaux et le fer totalement solubles en présence de l'ammoniaque, il en faut beaucoup moins.

Il faut aussi forcer les doses de phosphate de soude et d'ammoniaque.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien se forme très rapidement, en ajoutant dans le mélange ci-dessus 10 cc. de phosphate de soude saturé à froid et 20 cc. d'ammoniaque ; on refroidit et on agite ; aussitôt que le phosphate ammoniaco-magnésien s'est déposé, on agite encore une fois, et, quelques instants après, on peut filtrer.

Enfin, pour la précipitation de l'*acide phosphorique*, sous forme de phosphomolybdate, la présence du fer ne gêne pas, pourvu qu'il soit à l'état de peroxyde ; il se transforme, du reste, en chauffant le mélange.

La précaution d'ajouter un peu de citrate d'ammoniaque (20 gouttes), pour éviter la précipitation d'acide molybdique, est recommandable. Il en est de même en ce qui concerne la redissolution du précipité par l'ammoniaque et sa reprécipitation par l'addition d'acide nitrique étendu en opérant sur le liquide chaud. On obtient immédiatement un précipité de phosphomo-

lybdate d'ammoniaque à composition constante, correspondant à 3 gr. 75 d'acide phosphorique pour 100 gr. de précipité séché à 100 degrés.

Recherche de l'acétanilide dans l'urine,

Par M. A. Petermann,
Directeur de la station agronomique de Gembloux (Belgique).

Nous avons précédemment (1) montré l'intérêt que présente la recherche des substances antithermiques dans l'urine des vaches soumises à l'épreuve de la tuberculine, et nous avons indiqué la manière d'y rechercher l'acide salicylique ou les éthers salicyliques, tels que le salol et l'antipyrine. Voici comment on peut y déceler l'acétanilide.

Environ 10 cc. d'urine sont additionnés de 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré, et on fait bouillir pendant quelques minutes. Après refroidissement, on ajoute 1 cc. d'une solution aqueuse à 3 p. 100 d'acide phénique cristallisé, puis, après agitation, deux ou trois gouttes de solution de chlorure de chaux à 10 p. 100. en agitant après chaque goutte ajoutée. On peut aller jusqu'à 6 gouttes de chlorure de chaux, si la première addition ne donne rien. En présence du para-amidophénol, produit de décomposition de l'acétanilide, l'urine se colore en rouge. La coloration est difficile à percevoir, à cause de la couleur rouge que prend l'urine normale par l'acide chlorhydrique.

On superpose ensuite à l'urine de l'ammoniaque concentrée. La couleur rouge doit nettement virer au bleu. Cette réaction est certaine quand l'urine renferme beaucoup d'acétanilide, mais, dans le cas contraire, elle est douteuse. Alors on doit procéder à un essai complémentaire : 100 ou 200 cc. d'urine suspecte sont additionnés de 1/4 de volume d'acide chlorhydrique, puis soumis à l'ébullition pendant quelques minutes. Après refroidissement, on neutralise avec le carbonate de chaux, et on agite le liquide à plusieurs reprises avec l'éther sulfurique. On décante celui-ci, puis on agite avec de l'eau acidulée par 1/4 de son volume d'acide chlorhydrique. On décante l'éther à nouveau ; on chasse les dernières traces d'éther en chauffant légèrement la solution chlorhydrique, puis on traite celle-ci comme ci dessus avec le phénol, l'eau de chaux et l'ammoniaque. En opérant ainsi, la réaction est d'une très grande netteté.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 4.

Note sur l'huile de soleil

Par M. FERDINAND JEAN.

L'*Hélianthus annuus* (*vulgo* soleil) est une plante de la famille des Synanthérées, originaire du Mexique et du Pérou ; elle fournit des graines à enveloppe noire et brillante, contenant une amande oléagineuse. On estime que 100 kg. de graines donnent 35 à 45 kg. de déchets et 55 à 65 kg. d'amandes, lesquelles fournissent 33 à 34 kg. d'huile, dont 15 à 20 kg. peuvent être retirés à froid.

L'huile de soleil résultant de la première pression est jaune paille, limpide, neutre de goût et d'odeur et constitue une huile comestible de bonne qualité, qui se prépare principalement en Russie orientale. L'huile deuxième pression. un peu plus colorée, peut être employée comme huile lampante et convient pour la fabrication des vernis.

Cette huile, nommée *sun flower*, en Angleterre, *girasole* et *mirasole*, en Italie et en Espagne, et aussi désignée, improprement, en France, sous le nom d'huile de tournesol, est, d'après Bornemann, le glycéride d'un mélange d'acides linoléique, oléique et palmitique et d'une petite quantité d'acide arachidique.

L'échantillon que nous avons examiné nous a donné les résultats suivants :

Densité à 15 degrés.............	0,925
Déviation à l'oléoréfractomètre..	+ 22°.
Indice de saponification.........	192 (en milligr. de KOHO pour 1 gr. d'huile).
Indice d'iode....................	124
Indice de Crismer (température critique de dissolution) (alcool à 94°)......................	104 degrés
Point de fusion des acides gras...	22 degrés
Non saponifiable (physostéarine).	0,72 p. 100
Acidité libre, calculée en acide oléique....................	3,102, soit 0,539 en SO^4H^2
Solubilité dans l'alcool.........	0,60 p. 100.

Cette huile, essayée avec une goutte d'acide sulfurique, donne une tache jaune d'or persistante, entourée d'une large zone nacrée d'un gris bleu, bordée de points violacés brun-clair ; cette réaction est caractéristique. Par agitation avec l'acide sulfurique, il se produit une masse jaune-rougeâtre, qui ne vire pas au brun. L'huile sur laquelle nous avons opéré réduisait la solution

alcoolique de nitrate d'argent et ne donnait rien par le réactif d'Halphen (mélange d'alcool amylique et d'une solution sulfocarbonique de soufre à 1 p. 100), ni par celui de Baudoin (saccharose et HCl) ; avec le réactif Brullé (solution alcoolique de nitrate d'argent), on observe la coloration jaune-orangé des huiles de graines, sans solidification ultérieure.

D'après nos essais, l'huile de soleil ne conviendrait guère pour la savonnerie ; elle se saponifie difficilement et donne un savon blanc, mou, à pâte courte et non mousseux ; saponifiée avec 50 p. 100 d'huile de coco, elle fournit un savon demi-dur, de mauvaise qualité et de faible rendement (187 p. 100).

L'essai de siccativité, par le procédé Livache, a accusé, en cinq jours, une absorption de 4,4 p. 100 d'oxygène. L'huile crue, exposée à l'air en couche mince, sèche en neuf jours ; traitée par un siccatif, résinate ou borate de manganèse, elle sèche rapidement en formant vernis. L'huile de soleil a donc des qualités siccatives, qui peuvent être utilisées pour la fabrication des vernis.

A l'essai à la veilleuse, l'huile de soleil, sans épuration préalable, brûle régulièrement, sans fumée, et donne une flamme blanche, dont le pouvoir éclairant est au moins égal à celui de l'huile de colza.

L'huile de soleil est donc une huile comestible, lampante et siccative ; à ces titres divers, elle doit offrir un grand intérêt industriel et il serait à désirer que des essais de culture de cette plante, très robuste et très vivace, fussent entrepris en France et en Algérie par nos stations agronomiques, car, outre l'intérêt que l'*hélianthus annuus* présente comme plante oléagineuse, sa tige très fibreuse pourrait sans doute être utilisée comme matière textile, et ses feuilles comme fourrage ou comme engrais vert azoté, cette plante (surtout la partie qui constitue la moelle) étant signalée comme étant riche en nitrate de potasse.

Présence de l'alcool méthylique dans les jus fermentés de divers fruits et dans quelques eaux-de-vie naturelles,

Par M. J. Wolff.

On sait que M. Maquenne a rencontré l'alcool méthylique dans quelques plantes vertes et que M. Trillat (1) l'a signalé dans certaines eaux-de-vie de marc.

L'opinion qui a prévalu jusqu'ici, c'est que l'alcool méthylique

(1) *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 149.

préexiste à la fermentation ; cela est vrai dans certains cas, mais nos expériences prouvent qu'il prend surtout naissance pendant la fermentation d'un grand nombre de fruits.

Quelques chimistes ont cru devoir attribuer sa présence dans certaines eaux-de-vie à une décomposition pyrogénée du ligneux, provenant d'une distillation poussée trop loin (en présence de rafles, de noyaux, de pellicules, etc.). Nous avons poussé à fond de nombreuses distillations de fruits, en présence de noyaux, de pellicules, etc. (avant la fermentation), mais, pas plus dans les dernières portions du liquide distillé que dans les premières, nous n'avons pu constater la présence d'alcool méthylique. Notre examen a porté sur les fruits suivants : cassis, prunes, mirabelles, quetsch, cerises, pommes, raisins blanc et noir.

L'examen du jus de cassis avant la fermentation nous a permis de conclure à la présence de petites quantités d'alcool méthylique dans le liquide distillé et passé à la colonne à 12 boules. Après la fermentation, un traitement identique, sur la même proportion de matière, nous a fourni une quantité d'alcool méthylique beaucoup plus considérable.

Quant aux autres fruits examinés, nous n'avons pu y découvrir l'alcool méthylique avant la fermentation, tandis qu'après la fermentation nous avons pu nettement le caractériser.

Dans tous nos essais, nous avons opéré sur la même quantité de fruits avant et après fermentation (0 kg. 500 ou 1 kg.), en employant le même mode opératoire, c'est-à-dire en distillant d'abord le jus dans un appareil simple, puis en passant à la colonne à 12 boules le liquide ainsi obtenu. C'est dans les premières portions recueillies que nous avons recherché l'alcool méthylique (10 à 15 cc.) par le procédé Trillat.

Bien que nous n'ayons pu découvrir de l'alcool méthylique dans les jus non fermentés des fruits examinés, nous devons faire à ce sujet certaines réserves. Il se pourrait, en effet, qu'en opérant, par exemple, sur 50 ou 100 kilogr. de ces divers fruits, on trouvât de l'alcool méthylique ; il est vrai que sa présence, dans ce cas, pourrait être due à un commencement de fermentation, ainsi que nous l'avons constaté pour l'alcool éthylique dans la plupart des fruits examinés.

Voici la liste, par ordre de richesse en alcool méthylique, des divers jus fermentés et distillés :

100 volumes d'alcool à 90° contiennent en volume :

Alcool de cassis.		au delà de 2
—	prunes (fermentées avec ou sans noyaux),	environ 1

Alcool de quetsch (fermenté avec ou sans noyaux),	environ 1
— mirabelles (fermentées avec ou sans noyaux)	environ 1
— cerises (douces ou aigres, fermentées avec ou sans noyaux).	0, 5 à 1
— pommes	0, 2 à 0,3
Raisin blanc et noir — Alcool provenant du jus fermenté sans la râfle	faibles traces? à 0,3
Raisin blanc et noir — Alcool provenant du jus fermenté avec la râfle	0,15 à 0,4
Raisin blanc et noir — Alcool de marc.	0,15 à 0,6
Alcool provenant de la fermentation du sucre blanc cristallisé sous l'action du ferment du vin. . . .	0

Il résulte de nombreuses analyses que la proportion d'alcool méthylique ne varie pas d'une façon bien considérable dans les alcools de prunes, de mirabelles, de cerises, de pommes, tandis qu'elle est très variable dans le jus fermenté du raisin.

En effet, lorsque la fermentation a lieu en présence de la râfle la proportion d'alcool méthylique est sensiblement plus forte. C'est ainsi que les eaux-de-vie de bonne qualité (cognacs, fin bois, etc.) n'accusent que des traces douteuses d'alcool méthylique, le moût fermentant sans la râfle. Dès lors, on s'explique pourquoi, dans les eaux-de-vie de marc, la proportion d'alcool méthylique est beaucoup plus considérable.

D'ailleurs, d'une façon générale, on rencontre beaucoup plus d'impuretés dans les eaux-de-vie de marc que dans les cognacs (1). Les oxydases, dont la présence a été signalée par MM. Bourquelot et Ch. Cornu (2) dans divers organes de la vigne, favorisent peut-être la production de divers sous-produits de la fermentation au sein même de la râfle.

De nombreuses analyses d'eaux-de-vie (cognacs, kirsch, quetsch, mirabelle, etc.), de provenance authentique, ont confirmé les résultats obtenus plus haut.

Les rhums, les eaux-de-vie de grains, de pomme de terre et les alcools d'industrie de toute nature ne contiennent pas d'alcool méthylique. Les alcools aromatisés du commerce n'en renferment pas. Toutefois, certaines eaux-de-vie vendues sous le nom de marc de fantaisie, renferment fréquemment de l'alcool méthylique. Ces produits paraissent être fabriqués avec toutes sortes de fruits.

(1) Ed. Mohler, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIII, mai 1891.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 6e série, t. X, 1899, p. 342 et 343.

Toutes nos recherches ont été faites à l'aide de la méthode de M. Trillat, méthode à laquelle nous avons apporté divers perfectionnements (1). Nous avons, d'ailleurs, contrôlé un certain nombre de nos résultats au point de vue de la présence réelle de l'alcool méthylique, car nous avons pensé qu'une simple réaction colorée, comme celle que fournit le procédé Trillat, n'était pas suffisante pour démontrer d'une façon péremptoire la présence de l'alcool méthylique. Nous avons donc soumis de l'alcool provenant de la fermentation des fruits à des distillations fractionnées répétées dans un appareil à colonnes. Nous avons pu obtenir ainsi de l'alcool renfermant jusqu'à 5 p. 100 d'alcool méthylique (cette proportion pourrait être facilement dépassée, car nous n'avions à notre disposition que 2 à 3 litres d'alcool à 50° provenant de 20 kilos de prunes). Dans ces conditions, il est aisé de constater la présence d'alcool méthylique et même de déterminer sa proportion dans le mélange. Il suffit, en effet, de prendre la densité des iodures correspondants. De plus, nous avons obtenu, par la méthode de M. Bardy (2), des teintures d'une telle intensité, qu'elles ne peuvent laisser subsister aucun doute sur la présence de l'alcool méthylique. Nos résultats, au point de vue qualitatif, se trouvent donc pleinement confirmés par des méthodes différentes.

N. B. — Bien que le procédé Trillat permette de retrouver d'une façon certaine de très petites quantités d'alcool méthylique, la réaction colorée pouvait ne pas être due uniquement à l'action des produits d'oxydation de cet alcool sur la diméthylaniline. En effet, parmi les composés si divers qui prennent naissance pendant la fermentation des fruits, ne s'en trouvait-il pas qui fussent susceptibles, comme l'alcool méthylique, de fournir, par oxydation, des polymères de l'aldéhyde formique? (3). Nous avons examiné, à cet effet, un grand nombre de produits contenus habituellement dans les alcools naturels (alcools propylique, isobutylique, amylique, aldéhyde, acétal, furfurol, etc.). Aucun de ces produits ne nous a fourni, par oxydation, en présence de l'alcool éthylique, les polymères en question. Mais nous avons observé, d'autre part, que le sucre inverti, et en particulier le lévulose, donnent naissance à ces polymères dans les con-

(1) *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 183.

(2) Riche et Bardy, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, 1875, p. 1076.

(3) Ce sont ces polymères qui, condensés avec la diméthylaniline, fournissent la base qui, en liqueur acétique, donne une matière colorante bleue par l'oxydation.

ditions habituelles où nous pratiquons l'oxydation. De là découle la nécessité de redistiller toutes les eaux-de-vie qui contiennent des matières réductrices, avant de les soumettre à l'oxydation par le mélange chromique.

Nous ajouterons encore quelques observations pour les chimistes qui désireraient répéter nos expériences à l'aide de la méthode de M. Trillat.

1° Pour la recherche de l'alcool méthylique dans les eaux-de-vie, nous opérons sur un volume de liquide tel qu'il renferme la même proportion d'alcool que 10 cc. d'alcool pur à 90° ou à 95° ;

2° Afin d'avoir des résultats toujours comparables, nous avons soin de mettre en train, en même temps que les eaux-de-vie à analyser :

Un essai à blanc avec 10 cc. d'alcool pur à 90° ou 95° ;

Un essai avec 10 cc. d'alcool à 90° ou 95° renfermant 2/1000 d'alcool méthylique ;

Un essai avec 10 cc. d'alcool à 90° ou 95° renfermant 5/1000 d'alcool méthylique ;

3° Comme, en général, les eaux-de-vie possèdent un degré moitié moindre que celui des types, il suffit de diviser par 2 les résultats obtenus par comparaison avec les types colorés. On aura ainsi d'une façon approchée la richesse des eaux-de-vie en alcool méthylique.

Recherche de l'alcool méthylique dans les vinaigres

Par M. R. Robine.

(Suite et fin)

Tout d'abord, la diméthylaniline employée doit être rigoureusement vérifiée et il ne faut opérer qu'avec un produit *absolument pur*. Voici comment on procède à cette purification : 500 gr. de diméthylaniline, vendue dans le commerce sous le nom de *diméthylaniline pure*, sont laissés en contact sur du chlorure de calcium pendant 1 ou 2 heures, en agitant fréquemment le flacon ; on filtre et on distille le liquide obtenu ; à cet effet, le ballon est surmonté d'un tube Lebel à trois boules, auquel est adjoint un tube de verre ordinaire, d'un diamètre un peu large et jouant le rôle de réfrigérant ; on rejette environ le premier tiers du liquide distillé et on ne recueille que ce qui passe à 192 degrés, jusqu'à concurrence d'un tiers du volume

total Ce produit de cœur est alors examiné de la façon suivante : 1 cc. de diméthylaniline est mis en condensation avec 50 cc. d'eau et 2 ou 3 gouttes d'acide acétique pendant 2 h. 1/2 à 70-80 degrés ; on chasse la diméthylaniline en excès, comme il a été indiqué plus haut, et on fait l'essai de coloration. Si l'essai est négatif, le produit est acceptable ; sinon, il est préférable de prendre un autre échantillon de diméthylaniline de provenance différente et de l'examiner à nouveau. La diméthylaniline ainsi purifiée doit être conservée dans des flacons en verre jaune, bouchés à l'émeri et tenus dans l'obscurité.

Il est également important de bien chasser l'aldéhyde acétique formée pendant l'oxydation, pour éviter les inconvénients de la résine aldéhyde signalés plus haut. Il ne faut cependant pas exagérer le volume du liquide à rejeter, car on risque de perdre ainsi une partie du liquide renfermant la combinaison méthylique cherchée. Il est aussi recommandable de faire la condensation et l'essai de coloration sur le résidu de cette distillation (dans ce cas, après avoir recueilli les 50 cc. nécessaires, on continue la distillation presqu'à sec) et de s'assurer de la présence ou de l'absence de la coloration bleue. Il nous est, en effet, arrivé quelquefois de constater une coloration bleue assez intense dans ce résidu de distillation, ce qui indiquait que la première distillation n'avait pas été poussée suffisamment. Ces considérations prendraient surtout de l'importance dans le cas où l'on voudrait procéder à des essais quantitatifs par voie colorimétrique ; elles constituent, de plus, un excellent moyen de contrôle des opérations effectuées. Les volumes que nous avons indiqués sont ceux qui donnent, dans la majeure partie des cas, de bons résultats.

Pour la condensation, il n'y a rien de particulier à signaler ; il faut simplement avoir soin de tenir les flacons hermétiquement bouchés. Il y a plus de précautions à prendre pour chasser l'excès de diméthylaniline : il est, d'abord, prudent de ne pas ajouter un trop grand excès de soude, et, en second lieu, la distillation doit être poussée suffisamment pour que l'on ne perçoive plus l'odeur de diméthylaniline dans le ballon ; la diméthylaniline qui resterait, par suite d'une mauvaise distillation, pourrait donner lieu à des doutes dans l'essai de coloration.

Cet essai de coloration s'effectue très simplement comme nous l'avons indiqué. Il faut cependant s'assurer de la pureté du bioxyde de plomb employé, qui renferme souvent des traces d'hypochlorite de soude provenant de sa fabrication. Cet hypochlorite donnant, dans les mêmes conditions, une coloration

bleue, virant au vert à l'ébullition, pourrait être une cause d'erreur. Par de simples lavages à l'eau distillée, on arrive très facilement à éliminer l'hypochlorite existant dans le bioxyde de plomb et qui se trouve toujours en très faible quantité.

Laq uantité de bioxyde de plomb qu'il convient d'ajouter n'est pas non plus quelconque ; s'il est employé en proportion insuffisante, la coloration bleue est très faible ; si l'on en ajoute en excès, la coloration bleue est détruite et vire au vert. Aussi est-il recommandable de n'ajouter le liquide contenant le bioxyde de plomb que goutte à goutte, en faisant bouillir après chaque addition ; on s'arrête lorsque la coloration bleue est suffisamment nette pour permettre de conclure avec certitude. Dans le cas de l'absence de l'alcool méthylique, il ne se produit aucune coloration ou il se produit simplement une teinte verdâtre non caractéristique, qu'on ne peut pas confondre avec la coloration bleue. On ne doit pas se contenter également d'un seul essai de coloration ; il faut en faire autant qu'on le peut, en modifiant les quantités de liquide et de bioxyde de plomb, de façon à porter un jugement absolu sur les résultats observés.

Nous ajouterons, en dernier lieu, qu'il faut *toujours* effectuer les opérations comparativement avec un vinaigre de vin ou d'alcool pur d'origine certaine ; on constate alors beaucoup plus aisément les différences, et, en menant les deux opérations simultanément, on peut être certain d'avoir bien ou mal opéré, et, par suite, on peut poser des conclusions absolument fermes.

En opérant ainsi, nous avons pu exécuter un grand nombre d'essais sur des vinaigres exempts d'alcool méthylique, auxquels on ajoutait des quantités de cet alcool de plus en plus petites. Il nous a été ainsi permis de caractériser la présence de l'alcool méthylique dans des vinaigres n'en contenant que 0,1 p. 100 en volume. Ce chiffre pourrait certainement être abaissé en prenant soin d'opérer sur des quantités plus notables de liquide soumis à de nombreuses rectifications.

Nous avons même, au cours de nos recherches, préparé de toutes pièces deux échantillons de vinaigre, l'un avec un moût alcoolique exempt d'alcool méthylique, l'autre avec un moût alcoolique dans lequel la proportion d'alcool méthylique ajouté était égale au dixième du volume total de l'alcool employé.

La composition de ces moûts était la suivante :

1° Alcool absolu (exempt d'alcool méthylique) . .	150 cc.
Eau	2.350 »
Vinaigre antérieur à 64 gr. 8 d'acide acétique par litre et exempt d'alcool méthylique . . .	1.500 »

Le vinaigre obtenu contenait 63 gr. 60 d'acide acétique par litre.

2° Alcool absolu (exempt d'alcool méthylique) . .	135 »
Alcool méthylique	15 »
Eau	2.350 »
Vinaigre antérieur à 63 gr. 60 d'acide acétique par litre et exempt d'alcool méthylique . . .	1.500 »

Le vinaigre obtenu contenait 60 gr. d'acide acétique par litre.

La recherche de l'alcool méthylique, effectuée sur ces deux échantillons, a confirmé entièrement les résultats, et la présence de l'alcool méthylique dans l'échantillon n° 2 a été caractérisée d'une façon indubitable.

En résumé, le procédé de recherche de l'alcool méthylique en présence de l'alcool éthylique dû à M. Trillat peut très bien être appliqué à la caractérisation de l'alcool méthylique dans les vinaigres. A la condition expresse de suivre scrupuleusement les opérations que nous avons décrites, on peut, avec un peu d'habitude, déceler la fraude d'une façon absolument certaine, quelle que soit la proportion d'alcool méthylique ayant été utilisée dans la fabrication du vinaigre suspect.

(*Travail exécuté au Laboratoire de chimie analytique et de chimie appliquée de l'Institut Pasteur. Mars 1901*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Papier réactif pour déceler l'iode dans les recherches cliniques. — MM. DENIGÈS et SABRAZÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1901). — Le moyen le plus pratique pour déceler l'iode danc ce cas consiste assurément dans l'emploi des papiers réactifs ; M. Bourget a préconisé l'usage d'un papier imprégné d'empois d'amidon et imbibé dans l'obscurité d'une solution de persulfate d'ammoniaque, papier qui se colore en bleu au contact d'iode en faisant intervenir l'action de l'eau chlorée ou de l'acide azotique. Ce papier est instable et perd sa sensibilité assez rapidement.

Celui que propose M. Denigès est préparé de la façon suivante : on délaie dans une capsule de porcelaine 1 gr. d'amidon en poudre dans 40 cc. d'eau, et on porte à l'ébullition en agitant ; après formation de l'empois et refroidissement, on l'additionne de 0 gr. 50 de nitrite de soude ; on prend du papier écolier fort ; on passe une couche d'empois, à l'aide d'un pinceau, sur une

des faces du papier; on fait sécher à l'air libre ou dans un courant d'air chaud, et on fait ensuite la même opération sur la deuxième face.

Ce papier conserve indéfiniment sa sensibilité ; pour s'en servir, on l'humecte avec le liquide dans lequel on recherche l'iode ; puis, avec une baguette de verre, on y porte 1 goutte d'acide sulfurique au dixième. On peut ainsi décéler jusqu'à 1 millième de milligr. d'iodure de potassium dans 1 goutte de solution de ce sel.

Pour les fortes dilutions, il est bon d'humecter le papier sur une longueur de 2 à 4 centimètres ; puis, tenant la bande presque verticale, la face mouillée en haut, on porte 1 goutte d'acide sulfurique au dixième tout au haut de la partie humectée ; cette goutte, en descendant, lixivie la surface contenant le liquide ioduré, et, au bord inférieur du papier, on observe une zone bleue caractéristique.

Analyse des pyrites de fer. — M. B. MOREAU (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de janvier et février 1901). — 1° ANALYSE QUALITATIVE. — L'essai qualitatif se fait par les méthodes habituelles ; toutefois, M. Moreau donne quelques indications spéciales.

a) *Recherche des métaux*. — On pulvérise finement 10 gr. de minerai ; on en prend 5 gr., qu'on introduit dans un ballon avec 20 gr. environ d'un mélange d'HCl (1 partie) et d'AzO^3H (3 parties); on chauffe jusqu'à obtention d'un résidu insoluble parfaitement blanc, *qui est la gangue* ; on filtre et on recherche les métaux dans le filtratum ; il faut s'assurer de la présence ou de l'absence, à côté du fer, du plomb, du cuivre, du baryum, de l'aluminium et de l'arsenic.

b) *Recherche des acides*. — On fait fondre 3 gr. environ de minerai pulvérisé, dans un creuset ou dans une capsule de platine, avec 12 gr. d'un mélange à parties égales de carbonates de soude et de potasse anhydres ; après fusion tranquille, on laisse refroidir ; on reprend par l'eau à l'ébullition ; on filtre et on acidifie la liqueur filtrée par l'acide acétique, afin de décomposer l'excès des carbonates alcalins ; on neutralise par l'ammoniaque et on recherche ensuite les acides par les méthodes ordinaires. Il faut rechercher surtout la silice, l'acide sulfurique, les acides arsénieux et arsénique.

c) *Essai de la gangue*. — Elle est ordinairement formée soit de silice ou de silicates, soit de sulfate de baryte, soit d'un mélange des deux. On en prend 0 gr. 50 ou 1 gr., qu'on fait fondre avec quatre fois son poids du mélange de carbonates alcalins ci-dessus indiqué ; après refroidissement, on reprend par l'eau distillée à l'ébullition ; on filtre ; on a alors un filtratum A et un résidu B ; le filtratum A est additionné d'un excès d'HCl ; on évapore au bain-marie à siccité ; on reprend par l'eau acidulée au moyen de

HCl ; s'il reste un résidu soluble, gélatineux, c'est de la *silice* ; on sépare celle-ci par filtration, et, dans le filtratum, on retrouve l'*acide sulfurique*, s'il y avait du sulfate de baryte dans la gangue. Le résidu B, resté sur le filtre, est lavé à l'eau distillée chaude, puis dissous dans HCl étendu de son volume d'eau, et, dans le liquide, on recherche le *baryum*.

2° ANALYSE QUANTITATIVE. — Les éléments importants à connaître sont le *fer*, le *soufre*, l'*arsenic*, la *gangue* et la *silice*, mais les pyrites peuvent contenir bien d'autres corps dont la présence gêne certaines opérations, et c'est là un point dont ne tiennent pas toujours compte les méthodes indiquées jusqu'à présent.

a) *Opération préliminaire*. — On pulvérise aussi finement que possible 1 gr. de minerai ; on le dessèche à l'étuve pendant trois heures au moins ; on prend 0 gr. 60 de poudre sèche, qu'on introduit dans un ballon de 50 cc. avec un mélange de 5 gr. d'HCl pur et 15 gr. d'AzO^3H pur ; on chauffe jusqu'à ce qu'il ne reste au fond du ballon qu'une poudre bien blanche ; le fer est dissous, ainsi que le soufre (qui est transformé en SO^4H^2) et l'arsenic (qui est transformé en acide arsénique) ; on verse le tout dans une capsule de porcelaine, ainsi que les eaux de lavage du ballon, et on évapore au bain-marie, pour rendre la silice insoluble ; on reprend le résidu sec par 100 gr. environ d'eau acidulée de 10 gouttes d'HCl ; on filtre, pour séparer la partie insoluble, qui s'appelle la *gangue* ; on lave plusieurs fois ce résidu à l'eau bouillante, et l'on réunit les eaux de lavage au filtratum, de façon à obtenir 300 cc., qu'on divise en trois parts de 100 cc., l'une pour le dosage du fer et de l'arsenic, une deuxième pour le dosage du soufre, et la troisième pour contrôler les résultats, si c'est nécessaire.

b) *Dosage de la gangue*. — Nous venons d'indiquer que la gangue était restée sur le filtre et lavée ; on sèche le filtre ; on le calcine et on pèse. Le chiffre trouvé est la gangue de 0 gr. 60 de minerai.

c) *Dosage de l'arsenic*. — Les 100 cc. qui viennent d'être préparés à cet effet sont additionnés d'un peu de SO^4H^2 ; on porte à l'ébullition, pour chasser tout l'acide azotique ; on ajoute environ 200 cc. d'eau distillée, puis un peu d'HCl et 5 gr. environ de bisulfite de soude pulvérisé, afin de réduire les arséniates en arsénites ; on chauffe vers 70-80 degrés, et on fait passer en même temps un courant d'hydrogène sulfuré, tant qu'il se forme un précipité (un précipité blanc, ténu, serait dû à un dépôt de soufre dont on ne tiendrait pas compte ; il faudrait alors passer directement au dosage du fer) ; on filtre, pour recueillir le liquide A, qui servira au dosage du fer, et le précipité, qui est un mélange de soufre, de sulfure d'arsenic et de sulfures métalliques (plomb, cuivre, etc.) ; on lave ce précipité à l'eau distillée, et on le traite ensuite par l'ammoniaque tiède, qui dissout seulement le sul-

fure d'arsenic ; on reçoit cette solution ammoniacale dans une capsule ; on l'évapore à siccité sans calciner ; on lave trois fois le résidu froid avec 10 à 15 cc. de sulfure de carbone, afin d'enlever le soufre libre ; on dessèche le sulfure d'arsenic à 100 degrés, et on le pèse ; on obtient ainsi du trisulfure d'arsenic (As^2S^3), dont le poids, multiplié par 0,60975, donne la quantité d'arsenic contenu dans les 100 cc. de liquide représentant 0 gr. 20 de minerai ; il suffit de multiplier par 500 pour avoir le poids d'arsenic contenu dans 100 gr. de minerai.

d) *Dosage du fer.* — La liqueur A, obtenue dans l'essai précédent, est portée à l'ébullition dans une capsule, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré ; on ajoute 5 gr. environ d'HCl, afin de chasser l'acide sulfureux, puis 10 gouttes d'AzO^3H (en maintenant l'ébullition pendant deux minutes), afin de peroxyder tout le fer ; on ajoute 20 cc. d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100, de l'ammoniaque en léger excès, et on fait bouillir pendant quelques instants ; l'hydrate ferrique se précipite avec l'alumine ; on laisse déposer ; on lave le précipité deux fois à l'eau bouillante, puis on le traite à l'ébullition par 10 cc. environ d'une solution de potasse à 10 p. 100, afin de dissoudre l'alumine ; on recommence ce traitement à la potasse une deuxième fois ; on lave le précipité à l'eau bouillante par décantation, puis sur le filtre, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus avec le nitrate d'argent ; on sèche le précipité ; on le calcine et on le pèse ; le poids, multiplié par 0.70, donne la quantité de fer contenu dans 0 gr. 20 de minerai ; le dosage du fer, ainsi pratiqué, est exact, parce que, l'arsenic ayant été éliminé, le précipité d'hydrate ferrique n'est pas souillé par l'arséniate de fer. Les phosphates pourraient être une cause d'erreur, mais on n'en trouve que des traces dans les pyrites.

e) *Dosage du soufre total.* — Dans l'opération préliminaire, nous avons dit qu'on faisait trois parts d'un liquide acide ; l'une de ces trois parts (100 cc.) sert au dosage du soufre total. On ajoute à ces 100 cc. de liquide 10 gr. environ d'HCl ; on fait bouillir et on ajoute peu à peu de la solution de chlorure de baryum à 10 p. 100, tant qu'il se forme un précipité ; on fait bouillir ; on lave à l'eau bouillante le précipité de sulfate de baryte, tant que l'eau de lavage précipite le nitrate d'argent ; on le sèche et on le pèse ; le poids, multiplié par 0.1375, donne la proportion de soufre total (sulfates et sulfures) contenu dans 0 gr. 20 de minerai.

f) *Dosage de la silice.* — Ce dosage est délicat ; on le fait de préférence sur la gangue, qui renferme la totalité de la silice, quand on a suivi le procédé indiqué pour l'opération préliminaire ; on peut encore doser la silice sur le minerai lui-même. Il est indispensable de pulvériser aussi finement que possible le corps sur lequel on opère (gangue ou minerai), afin d'arriver à une désagrégation complète.

On prend de 0 gr. 50 à 1 gr. de substance, qu'on mélange, dans une capsule de platine, avec quatre fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude purs et anhydres ; on chauffe d'abord modérément, puis plus fort et enfin au rouge, jusqu'à fusion tranquille ; après refroidissement, on ajoute 40 à 50 gr. d'eau distillée ; on chauffe pendant dix à quinze minutes ; on filtre, afin de séparer les carbonates métalliques qui se sont formés et on recueille le filtratum, qui contient la silice à l'état de silicates alcalins et auquel on ajoute l'eau de lavage des carbonates métalliques ; à ce mélange on ajoute peu à peu HCl et on chauffe ; la silice se précipite ; on évapore à siccité au bain-marie ; on reprend par l'eau chaude acidulée par HCl ; on filtre ; on lave ; on sèche ; on calcine et on pèse ; on a ainsi le poids de la silice correspondant au poids de gangue ou de minerai mis en œuvre.

Si, dans le cours de ce dosage, on trouve dans la capsule une poudre lourde, ressemblant à du sable fin, c'est qu'une partie du minerai a échappé à la désagrégation par les carbonates alcalins ; il faut alors recommencer l'opération, après avoir pulvérisé plus finement la gangue ou le minerai, et on calcine plus longtemps.

Procédé d'Ellershausen pour le traitement des minerais mixtes de zinc et de plomb. — M. E. VILLEJEAN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1901). — Jusqu'à ce jour, on s'abstenait de traiter les minerais mixtes qui ne renferment que de 20 à 30 p. 100 de zinc, de 15 à 20 p. 100 de plomb et de 1 p. 100 d'argent, parce qu'on ne possédait pas de procédé suffisamment pratique et économique. Le procédé imaginé par M. Ellershausen et appliqué à Angoulême dans une usine appartenant au Syndicat des mines d'Alloue et d'Ambernac constitue donc un véritable progrès, qui ne peut que profiter à l'exploitation des gisements qui existent dans un certain nombre de départements du Midi et du centre de la France.

La méthode de M. Ellershausen comprend deux opérations : 1° l'extraction simultanée du zinc, du plomb et de l'argent par volatilisation ; 2° la séparation du plomb argentifère à l'état métallique et du zinc à l'état de sulfure.

1° *Volatisation des métaux.* — Le minerai est concassé en fragments de la grosseur d'un œuf, mélangé, comme à l'ordinaire, avec des proportions convenables de charbon, de calcaire et d'oxyde de fer, puis fondu dans un fourneau à air chaud. Les scories et les mattes sont entraînées comme dans les anciens procédés, mais, en raison de la haute allure du fourneau, le plomb, le zinc et une grande partie de l'argent sont volatilisés ; l'argent qui n'est pas enlevé à l'état de vapeur se retrouve dans la matte avec l'or et le cuivre contenus dans le minerai.

La difficulté était d'entraîner toutes les vapeurs métalliques et de les condenser sans perte; M. Ellershausen en a triomphé en attirant les dites vapeurs au moyen de puissants ventilateurs, placés à la gorge du four, et dans lesquels on injecte de l'eau froide sous une forte pression; ces ventilateurs ont à peu près 1^m^50 de diamètre et sont munis de feuilles de cuivre destinées à les rendre inattaquables; ils tournent à une vitesse de 500 tours par minute; leur capacité doit être supérieure à celle de la soufflerie du haut fourneau, afin de réaliser complètement l'aspiration des vapeurs produites dans le four; ces vapeurs, en se condensant, sont en suspension dans l'eau, qui, tout naturellement, s'échauffe; celle-ci se rend dans des bassins de décantation, où elle se refroidit, pour être reprise et renvoyée de nouveau dans les ventilateurs, jusqu'à ce qu'elle soit saturée de sulfate de zinc.

Le dépôt qui se forme dans les bassins de décantation est formé par un mélange de sulfite de plomb, de sulfure et de sulfite de zinc, d'oxyde de zinc, avec une faible proportion de calcaire, d'oxyde de fer et d'antimoine, et d'arsenic; ce dépôt, passé au filtre-presse, est séché au moyen de la chaleur perdue du haut fourneau.

2° *Séparation des métaux.* — Le dépôt desséché est introduit dans des chaudières en fer contenant de la lessive de soude *brute;* on porte à l'ébullition; une vive effervescence se produit; lorsque la réaction est terminée, on constate que le plomb est réduit à l'état métallique et se trouve au fond de la chaudière, ayant entraîné avec lui l'argent du minerai; le zinc, à l'état de sulfure, forme une scorie avec l'excédent de soude libre ou carbonatée et avec le sulfate de soude qui s'est formé pendant l'opération.

Cette scorie est utilisée pour la précipitation du sulfate de zinc qui finit par saturer les eaux injectées dans les ventilateurs, de sorte qu'on peut recueillir finalement tout le zinc à l'état de sulfure, d'hydrate ou de carbonate, et le séparer, au moyen du filtre-presse, du sulfate de soude qui reste en solution; ce dernier sel est desséché, puis traité par le procédé Leblanc, pour régénérer la lessive caustique brute.

Quant au mélange d'oxyde et de sulfure de zinc, il est séché à part, grillé et réduit par les méthodes ordinaires.

En définitive, le procédé Ellershaussen permet d'obtenir tout le plomb et l'argent du minerai, sans arsenic et sans antimoine; quant au zinc, il est séparé sous forme d'un produit commercial facile à vendre.

M. Villejean donne, en terminant sa note, la théorie de ce procédé : dans le haut fourneau, le courant d'air chaud, au niveau des tuyères, donne naissance à de l'acide carbonique, qui se réduit au contact du charbon rouge, pour produire de l'oxyde de carbone, qui met en liberté du fer métallique; ce fer spongieux

enlève une partie du soufre du minerai pour donner du sulfure de fer, qu'on retrouve dans la matte associé à du sulfure de plomb.

L'oxyde ferrique échappé à la réduction se retrouve dans la scorie, en combinaison avec la silice de la gangue ; il en est de même de la chaux, dont il est bon de forcer la proportion, afin de chasser le plomb, le zinc et l'argent de la scorie.

D'autre part, l'atmosphère du haut fourneau étant oxydante, les sulfures sont transformés en oxydes et en sulfates, qui réagissent les uns sur les autres pour donner du métal et du gaz sulfureux ; les vapeurs métalliques entraînées par les ventilateurs, rencontrant, dans la partie supérieure du four, ce gaz sulfureux et de l'oxygène, sont transformées par la chaleur en sulfites, ainsi que le prouve l'analyse du dépôt qui se forme dans les bacs de décantation ; une partie du gaz sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique, ainsi que le prouve la présence du sulfate de zinc dans le dit dépôt.

La seconde partie de l'opération, celle qui consiste à séparer le plomb du zinc au moyen d'une lessive caustique, constitue la partie originale du procédé Ellershaussen ; il est bon de faire remarquer que cette lessive caustique est une lessive brute, impure, et, par conséquent, peu coûteuse ; cette lessive, qui contient de la soude, du carbonate de soude, du sulfure de sodium et du sulfate de soude, réagit sur le dépôt des bacs, réduit le plomb et l'argent.

D'après M. Ellershaussen, les réactions suivantes se produisent au cours de cette opération : le sulfure de sodium transforme le sulfite de plomb en sulfure de plomb et en sulfite de soude ; au contact de la soude et du carbonate de soude, le sulfure de plomb donne naissance à du sulfate soude, à un sulfure double de sodium et de plomb et à du plomb métallique.

En même temps, l'excès de soude met en liberté de l'oxyde de plomb, qui réagit sur une partie du sulfure de plomb ; une autre partie du sulfure de plomb réagit sur le sulfate de soude et régénère du sulfure de sodium.

On conçoit que ce sulfure de sodium puisse recommencer un nouveau cycle de décomposition, de sorte que la réduction du plomb se continue tant que la causticité est suffisante, et bien que la réaction ait exigé, au début, une faible poportion de sulfure.

Acide sulfomolybdique réduit par l'alcool. — M. PÉCHARD (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 11 mars 1901). — La réduction de l'acide molybdique acidifié par l'acide sulfurique (réduction qui s'accompagne de la formation de bleu de molybdène) peut se produire au contact du molybdène métallique (Guichard), du chlorure stanneux (Allen,

Roger et Mitchell), de l'hydrogène sulfuré (Bailhache). Les composés ainsi obtenus manquent de stabilité et sont décomposés par les alcalis, qui mettent en liberté le bioxyde de molybdène et donnent un molybdate alcalin.

M. Péchard obtient des composés bleus du molybdène plus stables et non décomposables par les alcalis en prenant l'alcool comme substance réductrice ; il dissout l'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré, et il ajoute, après refroidissement, de l'alcool par petites portions ; la liqueur est ensuite étendue et neutralisée par l'ammoniaque ; si l'on a évité tout échauffement du mélange, il se dépose un corps cristallisé bleu, au milieu d'une liqueur incolore ; ces cristaux se présentent sous forme de lamelles hexagonales bleues, transparentes, mélangées à des prismes bleu-foncé.

Ces prismes bleu-foncé se forment seuls, si la liqueur a été neutralisée en ajoutant l'ammoniaque par petites portions et en ne dépassant pas la limite de la neutralisation au tournesol. Ces mêmes prismes, dissous dans l'eau et agités avec un excès d'ammoniaque, donnent naissance aux lamelles hexagonales.

Les lamelles et les prismes sont solubles dans l'eau, qui se colore en bleu ; ils ne sont décomposés par les alcalis qu'à la température de 80 degrés. Ils contiennent de l'acide molybdique, du bioxyde de molybdène, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

Les faits observés par M. Péchard prouvent que l'acide molybdique ne se borne pas à se combiner au bioxyde de molybdène pour donner le bleu de molybdène ; il peut également se combiner en même temps à l'acide sulfurique et former avec lui des acides complexes, dans lesquels l'acide sulfurique n'est pas précipité par les sels de baryum.

Réaction colorée de l'alcool. — M. COTTE (*Union pharmaceutique* du 15 mars 1901). — Nous avons publié (1) une note dans laquelle M. Grassini signale la coloration bleue qui se produit lorsqu'on verse de l'alcool à la surface d'une solution de chlorure de cobalt additionnée de sulfocyanure de potassium.

Cette réaction a été déjà signalée par Morell en 1898, et M. Cotte s'en est occupé lorsqu'il a préparé la thèse présentée par lui à l'Ecole de pharmacie de Montpellier. Il a constaté alors que la coloration bleue se manifeste également avec l'aldéhyde éthylique ; elle fait défaut avec l'aldéhyde formique et avec l'acide tartrique.

Etant donné que l'eau oxygénée fait disparaître la coloration bleue en question, M. Grassini conclut à un phénomène de

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 141.

réduction du sel de cobalt ; M. Cotte croit à la formation d'une combinaison instable, qui se dissocie avec facilité ; ce qui semble justifier cette interprétation, c'est que l'eau distillée, le chloroforme et l'acide acétique détruisent la coloration bleue comme l'eau oxygénée.

Safran falsifié. — M. BLAREZ (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1901). — M. Adrian a signalé, en 1889, une falsification du safran, consistant à l'humecter avec une solution de plusieurs sels solubles (borate de soude, sulfate de soude, tartrate de potasse, chlorure de sodium et azotate d'ammoniaque). M. Daels a eu, l'année dernière, l'occasion d'analyser un safran qui avait été imprégné d'une solution de tartrate borico-potassique (1).

M. Blarez a eu à examiner trois lots de safran qui avaient subi une falsification analogue.

Ces divers safrans étaient du safran d'Espagne et ne contenaient que des stigmates de *crocus sativus*, mêlés de quelques filets staminaux ; mais, en comparant les filaments de ces échantillons avec du safran non falsifié, on remarquait que les brins de stigmates étaient plus volumineux ; d'autre part, les safrans examinés se tassaient en grosse masse et les filaments adhéraient ensemble. Mis dans l'eau, ces safrans abandonnaient leur coloration jaune, en tous points comparable à celle du bon safran ; leur couleur était donc naturelle.

La dessiccation et l'incinération ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant, qui permet de comparer les chiffres obtenus avec ceux que donne le safran pur :

	I	II	III	Gatinais	Espagne
Humidité pour 100............	20.10	22.40	28.70	11.40	12.75
Matières minérales p. 100....	29.00	23.16	20.00	5.60	5.75
— organiques p. 100...	50.90	54.44	51.30	83.00	80.50

En ne considérant que la matière organique, on voit que les safrans types en renferment plus de 80 p. 100, tandis que les safrans examinés n'en contenaient que de 50 à 54 p. 100, ce qui indique une surcharge de 30 p. 100 soit en eau, soit en sels minéraux.

Les cendres de 10 gr. de safran, prélevés sur deux des échantillons examinés avaient la composition suivante :

Acide borique......................	1.300	0.843
— sulfurique......................	0.280	0.219
— silicique........................	0.033	0.033
— phosphorique.................	0.073	traces

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 35.

Chlore	traces	traces
Soude	0.270	0.278
Chaux	0.560	0.248
Magnésie	0.280	0.354
Alumine	0.080	traces

Ce qui domine, dans ces cendres, c'est l'acide borique, l'acide sulfurique, la chaux et la magnésie, qui n'existent pour ainsi dire pas dans les safrans non falsifiés.

M. Blarez n'a retrouvé, dans les échantillons qu'il a analysés, ni acide tartrique, ni acide citrique. Ils ne contenaient ni sucre, ni corps gras.

Les safrans qu'il a examinés avaient vraisemblablement été imbibés par un sel sirupeux minéral et inscristallisable, qui avait contribué à augmenter d'un tiers le poids de la marchandise.

M. Blarez a complété ses recherches en traitant un des trois échantillons qu'il avait à examiner par divers dissolvants (chloroforme, alcool et eau) et en dosant les matières réductrices ; les chiffres qu'il a obtenus, pour 100 gr., sont consignés dans le tableau ci-dessous, à côté de ceux qu'il a obtenus en traitant de la même manière du safran non falsifié :

	Safran falsifié	Safran Gatinais	Safran Espagne
Principes solubles dans le chloroforme	1.85	3.95	2.00
Principes insolubles dans le chloroforme, mais solubles dans l'alcool	31.40	46.50	49.50
Principes insolubles dans le chloroforme et dans l'alcool, mais solubles dans l'eau	21.20	22.75	23.50
Résidu insoluble	25.45	15.40	12.25
Matières réductrices	2.53	5.45	5.89

Recherche de la bile dans l'urine. — M. CLUZET (*Société de biologie*, séance du 23 mars 1901). — A propos de l'emploi du soufre, projeté sur l'urine, pour reconnaître, dans ce liquide, la présence de la bile, nous avons dit (1) qu'on expliquait la chute du soufre au fond du verre, dans le cas d'une urine contenant de la bile, par une diminution de la tension superficielle du liquide.

Le procédé que propose M. Cluzet est basé également sur une diminution de la tension superficielle de l'urine renfermant de la bile ; cette urine, ayant une tension superficielle inférieure à celle de l'urine normale, se distingue par une adhérence moindre aux parois d'un compte-gouttes ; si l'on additionne une urine de 1 p. 1000 de bile, 1 cc. de ce liquide correspond à 25 gouttes ; avec 2 p. 1000 de bile, l'urine donne 30 gouttes au centimètre cube ; pour déceler la présence de la bile dans une urine, on n'a

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 71.

donc qu'à prendre un compte-gouttes calibré donnant 20 gouttes d'eau au centimètre cube ; si l'urine donne 30 gouttes au centimètre cube, on peut affirmer qu'elle contient de la bile. Ce procédé est plus sensible que les réactifs chimiques, qui, d'après M. Cluzet, ne décèlent la présence de la bile que dans les urines en renfermant plus de 10 p. 1000.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du bismuth. — M. G. FRERICHS (*Apotheker Zeit.*, 1900, p. 859). — Cette méthode est basée sur la décomposition du sulfure de bismuth récemment précipité par le nitrate d'argent en sulfure d'argent et nitrate de bismuth, d'après la formule :

$$Bi^2S^3 + 6AgAzO^3 = 3Ag^2S + 2Bi(AzO^3).$$

La réaction a déjà lieu à froid. Il suffit d'agiter pendant quelques instants le sulfure de bismuth récemment précipité avec une quantité connue de solution décinormale de nitrate d'argent et un peu d'acide nitrique. On complète ensuite avec de l'eau un volume déterminé, et, sur un volume donné du liquide filtré, on titre l'excès de nitrate d'argent avec une solution décinormale de sulfocyanure d'ammonium, avec l'alun de fer comme indicateur.

1 cc. de solution décinormale de nitrate d'argent correspond à 0 gr. 00693 de bismuth ou 0 gr. 00773 d'oxyde de bismuth.

On commence par débarrasser la liqueur des métaux lourds par les méthodes ordinaires ; puis on précipite le bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré ; on filtre le sulfure de bismuth ; on le lave soigneusement et on place le filtre encore humide dans un ballon jaugé de 100 cc. A l'aide d'une burette, on fait couler un excès de la solution de nitrate d'argent ; on ajoute environ 10 cc. d'AzO^3H étendu, et on agite fortement ; on filtre 50 cc. sur du coton ou sur un filtre à plis, et on titre l'argent en excès avec la solution de sulfocyanure d'ammonium, avec l'alun de fer comme indicateur.

C. F.

Dosage du manganèse et du chrome dans les alliages de tungstène. — MM. IBBOTSON et BREARLEY (*Chemical News*, 1901, p. 209). — Pour doser le manganèse, on traite 1 gr. de l'échantillon par 10 cc. d'acide fluorhydrique additionné de quelques cc. d'AzO^3H, dans une capsule de platine, puis on ajoute 2 ou 3 cc. de SO^4H^2. On transvase dans une fiole

conique ; on oxyde la solution par le peroxyde de plomb et on titre le permanganate obtenu de la façon habituelle. Ce procédé peut être appliqué aux alliages qui ne contiennent que des traces de manganèse, environ 0,5 p. 100. Pour les alliages qui contiennent 10 p. 100 de manganèse, le procédé au chlorate est préférable. L'acide fluorhydrique dilué attaque difficilement les récipients en verre.

Pour déterminer le chrome, on attaque l'échantillon par SO^4H^2 et l'acide fluorhydrique, en ajoutant quelques gr. de permanganate ; on transvase dans une fiole conique : la solution est diluée et bouillie jusqu'à l'attaque complète, et on détermine le dosage par la méthode de Stead. Une autre méthode consiste à décomposer l'échantillon avec l'acide fluorhydrique et AzO^3H, additionnés de SO^4H^2, et à chauffer ensuite jusqu'à apparition de fumées blanches. La solution est diluée, et le chrome est déterminé, soit par la méthode de Galbraith, soit par celle de Stead.

Après dissolution du manganèse à l'état de bioxyde dans HCl, le tungstène peut être dosé à l'état d'acide tungstique TgO^3.

H. C.

Séparation des acides titanique et molybdique. — MM. RUEGENBERG et E. SMITH (*Journ. of. americ. chem. Soc.*, 1900, 22, p. 772.) — La méthode est basée sur ce que l'acide titanique est insoluble dans SO^4H^2 concentré ou dilué, aussi bien à chaud qu'à froid, tandis que l'acide molybdique s'y dissout rapidement. Des recherches des auteurs il résulte que c'est SO^4H^2 de densité 1.378 qui convient le mieux pour cette séparation. 0 gr. 7355 d'acide titanique et 0 gr. 0185 d'acide molybdique ont été mis à digérer pendant 2 minutes dans 25 cc. de SO^4H^2 à chaud. Par filtration, on a séparé la partie insoluble, qui a été lavée avec de l'eau additionnée de SO^4H^2 ; après dessiccation, elle a été calcinée et pesée. On a trouvé 0 gr. 7350. Le filtratum ne présentait aucune des réactions de l'acide titanique. D'autres essais ont démontré que la présence du fer ne nuit nullement à la solubilité de l'acide molybdique dans SO^4H^2.

C. F.

Analyse de la samarskite. — M. A. LÉVY (*The Analyst*, 1901, p. 64.) — 1 gr. du minéral, pulvérisé très finement, est fondu avec environ 6 gr. de bisulfate de potassium, dans un creuset de platine, jusqu'à ce que l'attaque paraisse complète. Le produit de l'attaque, après refroidissement, est mis en digestion dans l'eau jusqu'à désagrégation complète ; le résidu insoluble est recueilli sur un filtre lavé, puis légèrement calciné et pesé ; c'est un mélange de silice, d'acides niobique et tantalique.

La solution contenant les sulfates solubles est additionnée de quelques gouttes d'HCl et d'un excès d'ammoniaque, puis on chauffe, pour éliminer CO^2 aussi complètement que possible, afin

d'être sûr de la complète précipitation de l'uranium. On filtre, et le filtrat est évaporé pour enlever l'ammoniaque ; on dose la chaux et la magnésie par les méthodes usuelles.

Le précipité obtenu est dissous dans HCl, et l'alumine est séparée par la soude caustique ; les terres rares sont précipitées à l'état d'oxalates et converties en oxydes par calcination. Dans le filtratum, le fer et l'urane sont séparés par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. Comme l'oxyde ferrique qu'on obtient dans cette première précipitation contient un peu d'urane, on recommence la séparation une seconde fois. L'urane est finalement précipité pàr l'ammoniaque et le précipité est calciné et pesé (U^3O^8).

Les oxydes de tantale et de niobium et la silice entraînent un peu de fer, d'urane, et d'alumine ; on les purifie en les refondant avec du bisulfate de potassium, et on recommence le traitement comme au début ; les petites quantités de fer, d'alumine et d'urane, qui restent en solution, sont dosées comme on l'a indiqué plus haut. Tout le résidu insoluble ne contient plus que la silice, le tantale et le niobium, et ce mélange, après calcination, doit rester parfaitement blanc, au lieu de la couleur brun-jaunâtre qu'il avait au début du premier traitement ; cette condition permet de conclure à sa parfaite pureté, et on peut le considérer comme exempt de fer et d'urane.

Pour obtenir la séparation de l'acide niobique d'avec l'acide tantalique, on opère de la façon suivante : dans un creuset de platine, on place environ 3 gr. de fluorure de potassium pur (obtenu en traitant du carbonate de potasse chimiquement pur par de l'acide fluorhydrique également pur) avec le mélange des oxydes, puis le sel est chauffé jusqu'à fusion ; une violente réaction a lieu et les oxydes se dissolvent rapidement. On laisse refroidir le produit de l'attaque ; on dissout ensuite dans l'eau, et la solution obtenue est évaporée à un petit volume, jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus contiennent le fluorure double de potassium et de tantale K^2TaFl^7 ; ils sont séparés par filtration de la solution qui contient le fluorure double de potassium et de niobium K^2NbOFl^5, et leur lavage est répété plusieurs fois avec de petites quantités d'eau. Les cristaux et la solution sont traités par un excès d'acide sulfurique, jusqu'à élimination complète de l'acide fluorhydrique et calcination ; les résidus obtenus sont traités ensuite par l'eau chaude, pour enlever les alcalis ; l'acide tantalique et l'acide niobique restent insolubles.

Comme la silice, dans les conditions précédentes, se volatilise entièrement, elle doit être déterminée séparément sur une autre portion du mélange des oxydes. Pour cela, ce mélange est traité par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, puis calciné jusqu'à poids constant.

La séparation des oxydes des terres rares, qui sont constitués

par le groupe du cérium et de l'yttria, sont à l'état d'oxydes provenant de la calcination des oxalates ; ce mélange est traité en premier lieu par l'acide nitrique, puis la solution est évaporée à sec, pour chasser l'excès d'acide nitrique ; le résidu est repris par l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'iodure de potassium pour dissoudre tout le cérium à l'état de peroxyde. Un léger résidu refuse généralement de se dissoudre ; on le filtre ; on le calcine et on le pèse ; ce n'est certainement pas du peroxyde de cérium, comme l'auteur l'avait supposé tout d'abord. La solution contenant la totalité des oxydes rares est évaporée à sec, et le résidu est traité par une petite quantité d'eau ; on ajoute une solution saturée de sulfate de potasse ; après repos pendant deux jours, le précipité cristallin obtenu est filtré et lavé avec une solution saturée de sulfate de potasse. Le filtrat est additionné d'HCl et d'ammoniaque ; le précipité est lavé et redissous dans HCl, puis reprécipité par l'ammoniaque, lavé, calciné et pesé comme oxydes du groupe de l'yttria. Ce précipité a une couleur brune.

Le précipité de sulfate double est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis précipité par l'ammoniaque, et les hydrates obtenus sont lavés, calcinés et pesés comme oxydes du groupe du cérium. Ils possèdent une couleur blanche et se dissolvent complètement dans HCl concentré, en donnant un dégagement de chlore ; le cérium peut être facilement identifié, soit par le bioxyde de plomb, soit par l'hypobromite de soude.

L'auteur n'a point tenté la séparation des terres rares. Par l'examen spectroscopique, il a pu déterminer la présence du didyme, mais aucune bande d'absorption du samarium n'a pu être déterminée.

La perte par calcination du minéral a été déterminée par chauffage au rouge vif ; elle est peu importante. La samarskite n'a point été examinée au point de vue des alcalis.

Les résultats de l'analyse de ce minéral sont représentés par les chiffres suivants :

Silice	2,86
Acide niobique	31,52
— tantalique	16,63
Oxyde ferrique	10,68
Alumine	3,07
Oxyde d'uranium	12,13
Chaux	3,34
Magnésie	0,10
Oxydes du groupe du cérium	1,65
— de l'yttria	14,32
Oxydes insolubles	0,79
Perte par calcination	2,48
	99,57

H. C.

Nouvelle méthode de recherche du phosphore libre — M. P. MUKERJI (*Chem. News*, 1900, p. 205). — Cette méthode est basée sur ce fait que la vapeur de phosphore, mélangée à l'hydrogène, est phosphorescente. Dans un flacon de Woolf, on met du zinc et SO^4H^2 dilué, et on observe les gaz qui se dégagent dans un lieu obscur. S'il n'y a pas phosphorescence, les substances employées sont exemptes de phosphore libre. Quand, par suite de la réaction entre le zinc et l'acide, la température du flacon s'est élevée à 60-70 degrés, on introduit par l'ouverture médiane du flacon, par laquelle passe un tube de 11 pouces de long, fermé par un bouchon de liège, la substance soupçonnée contenir du phosphore libre. Dans le cas de sa présence, le gaz qui se dégage est phosphorescent comme le contenu du flacon. Quand on a enlevé le bouchon, on peut voir au milieu du tube un courant de gaz phosphorescent.

C. F.

Présence normale du cuivre dans la noix vomique. — M. A. BEITTER. — (*Berichte der deut. pharm. Gesellschaft*, 1900, p. 411). — M. Rutherford Hill a signalé la présence d'une faible proportion de cuivre dans les semences des Strychnées ; M. Beitter a fait des expériences pour confirmer cette observation. Il a traité plusieurs échantillons de teinture de noix vomique, qu'il a évaporés ; il a incinéré le résidu, repris les cendres par l'acide sulfurique dilué, et, en ajoutant de l'ammoniaque à la liqueur, il n'a pas observé la couleur bleu-verdâtre signalée par M. Rutherford Hill. Il a eu l'idée de recourir à d'autres réactions très sensibles des sels de cuivre : 1° celle de Klunge, qui consiste dans une coloration rouge-violacé au contact de l'aloïne (d'après M. Léger, cette coloration ne se produit qu'avec l'isobarbaloïne et est due à une oxydase qui accompagne cette isobarbaloïne) ; 2° celle de Schœnbein, qui consiste dans la coloration bleue que prennent les sels de cuivre au contact de la teinture de résine de gaïac additionnée d'acide cyanhydrique.

Les préparations de *Strychnos nux vomica*, de *St. Gaultheriana*, de *St. Ignatii*, de *St. potatorum* ont donné la réaction du cuivre avec l'aloïne. Aucune coloration ne s'est produite avec les préparations de *St. laurina*.

Avec la teinture de gaïac et l'acide cyanhydrique, toutes les préparations, y compris celles de *St. laurina*, donnent la coloration bleue, ce qui semble prouver que la réaction de Schœnbein est plus sensible que celle de Klunge, bien qu'on puisse admettre que la coloration produite par l'aloïne puisse être empêchée par la présence d'un principe quelconque contenu dans les préparations de *St. laurina*, principe qui ne se trouverait pas dans les préparations des autres *Strychnos*.

Dosage de l'azote protéique dans les matières végétales. — MM. G. FRAPS et BIZZEL (*Journ. of am. chem. Society*, 1900, p. 709). — Les auteurs ont fait un grand nombre d'expériences pour comparer les résultats donnés par la méthode à l'acide phosphotungstique et celle au brome avec ceux obtenus par la méthode de Stutzer. La première méthode, qui a été modifiée par eux, consiste à agiter 1 gr. 4 de la substance avec 100 cc. d'eau, puis à ajouter le réactif phosphotungstique et chauffer le mélange à 60 degrés pendant 55 minutes ; on filtre ensuite ; on lave avec de l'eau à 60 degrés et on dose l'azote par la méthode de Gunning-Kjeldahl. On emploie comme réactif une solution à 5 p. 100 d'acide phosphotungstique dans HCl à 2,5 p. 100 ; 5 cc. de ce réactif suffisent pour précipiter 3 p. 100 d'azote. Un excès du réactif n'est pas gênant. Si la température est inférieure à 60 degrés, le filtrat est trouble, tandis que, si l'on chauffe vers 90 ou 100 degrés, une partie de l'azote reste en solution. Les résultats obtenus concordent avec ceux obtenus par la méthode de Stutzer.

La méthode au brome a été modifiée comme suit : 1 gr. 4 de la substance est chauffé à l'ébullition avec 200 cc. d'eau dans une fiole de Kjeldhal ; on laisse refroidir ; on acidifie par HCl et on abandonne pendant une nuit avec un petit excès de brome. Le précipité obtenu est filtré et lavé avec de l'eau de brome ; on le transvase dans la fiole et on y détermine l'azote. Les résultats obtenus sont généralement un peu plus faibles que ceux obtenus par la méthode de Stutzer ; le brome ne paraît pas précipiter toutes les substances protéiques végétales.

Dans trois essais dans lesquels l'azote était déterminé par précipitation avec le sulfate de zinc, les résultats obtenus étaient légèrement plus élevés que ceux donnés par les autres méthodes ; dans un quatrième essai, ils étaient un peu plus bas. L'extraction par l'eau chaude des matières protéiques n'a jamais donné de résultats concordants.

Voici comment l'auteur pratiquait la méthode de Stutzer : 0 gr. 7 de substance sont chauffés à l'ébullition pendant 10 minutes avec 100 cc. d'eau ; on ajoute ensuite 0 gr. 5 d'oxyde de cuivre et on agite. Le mélange refroidi est filtré ; le précipité est lavé à l'eau froide, et l'azote est déterminé dans celui-ci. Si la substance est riche en phosphate, on doit ajouter une petite quantité d'alun après l'addition de l'hydrate cuivrique.

Les essais qui établissent que les albumoses ne sont pas précipitées par cette méthode ne sont peut-être pas très exacts, mais, dans la plupart des cas, on peut toujours essayer les filtrats avec l'acide tannique. H.G.

Emploi des rayons X dans la recherche des falsifications des drogues. — M. WILBERT (*American Journal of pharmacy*, 1901, p. 78). — L'opacité aux rayons X est due

apparemment aux différences des poids atomiques des éléments entrant dans la composition des subtances observées. Il en résulte que les corps ayant un poids atomique faible offriront une faible résistance au passage de ces rayons, tandis que ceux dont le poids atomique est élevé pourront être presque opaques.

Si l'on examine, par exemple, un mélange à poids égaux de carbonates de lithium, de sodium, de calcium, de fer, de plomb et de bismuth, on voit que les deux premiers sont très facilement pénétrés par les rayons X, tandis que les deux suivants offrent une plus grande résistance, et que les deux derniers sont presque opaques.

Les substances végétales étant formées surtout d'oxygène, carbone et hydrogène, doivent être très transparentes, et sont rendues plus ou moins opaques par l'addition frauduleuse de matières minérales, telles que gravier, sable ou argile.

C'est surtout pour les drogues n'ayant pas d'aspect microscopique caractéristique ou de structure microscopique définie que ce procédé d'examen peut être utile.

L'opium, le benjoin, l'aloès et les divers sucs concrets, les gommes ou les résines ont été examinés ainsi et ont été souvent reconnus falsifiés. A. D.

Dosage des alcaloïdes contenus dans les feuilles du datura stramonium, de la jusquiane et de la belladone. — M. E. SCHMIDT (*Apotheker Zeit.*, 1900, p. 13). — On sèche sur de la chaux vive 10 gr. de feuilles, réduites en poudre fine, jusqu'à poids constant ; puis on les traite dans un vase approprié par 90 gr. d'éther et 30 gr. de chloroforme ; on agite vivement et on ajoute 10 cc. de soude à 10 p. 100. On abandonne le mélange pendant 3 heures et on agite souvent pour favoriser l'extraction. On ajoute alors une quantité d'eau suffisante pour rassembler au fond du vase toutes les parties solides. Il faut que la couche d'éther et de chloroforme qui surnage soit absolument limpide. Il suffit généralement d'ajouter 10 cc. d'eau pour obtenir ce résultat. Au bout d'une heure, on filtre la couche d'éther et de chloroforme, et on prélève 60 gr. (qui représentent la quantité correspondant à 5 gr. de feuilles). On recueille le liquide dans un petit matras bien sec et on en chasse la moitié par distillation. On se débarrasse ainsi de l'ammoniaque et de quelques autres substances volatiles. Le liquide vert foncé restant dans le ballon est recueilli dans une boule à décantation. On lave le matras avec 5 cc. d'éther, qu'on réunit au liquide précédent. On ajoute alors 10 cc. d'une solution d'HCl N/100 et on agite vivement. Quand la liqueur est claire et quand la couche éther-chloroforme s'est nettement séparée (si la séparation ne se fait pas bien, on ajoute de nouveau de l'éther), on filtre la couche acide inférieure et on la recueille dans un flacon de 200 cc.

On fait trois lavages successifs du mélange éther-chloroforme, en employant chaque fois 10 cc. d'eau, et on réunit les eaux de lavage au liquide précédent, en se servant du même filtre. On étend le liquide du flacon à 100 cc., et on ajoute de l'éther, de manière à avoir une couche de 1 centimètre d'épaisseur au-dessus de la partie aqueuse. Enfin, on ajoute 5 gouttes d'une solution alcoolique d'iodéosine au 1/500 ; puis on titre, en agitant vivement, à l'aide d'une solution N/100 de potasse, jusqu'à coloration rose pâle de la partie aqueuse.

On calcule les alcaloïdes en atropine : 1 cc. de la solution chlorhydrique correspond à 0 gr. 00289 d'atropine.

L'auteur a trouvé, par cette méthode :

1° Dans les feuilles de belladone (moyenne de plusieurs analyses) :

Feuilles sauvages. 0.40 p. 100 } d'alcaloïde calculé en atropine.
« cultivées. 0.26 p. 100 }

2° Dans les feuilles de stramoine du jardin botanique de Marburg (moyenne de nombreuses analyses) :

0.40 p. 100 d'alcaloïde calculé en atropine.

3° Dans les feuilles de jusquiame sans pétioles :

0.276 p. 100 } d'alcaloïde calculé en atropine.
0.286 p. 100 }

4° Dans les pétioles :

0.363 p. 100 } d'alcaloïde en atropine.
0.365 p. 100 }

Pour vérifier la sensibilité de l'indicateur (iodéosine), on ajoute à 100 cc. d'eau, dans un flacon en verre incolore, une couche d'éther de 1 centimètre d'épaisseur ; on verse dans le liquide 1 goutte d'une solution N/100 de HCl et 5 gouttes de l'indicateur. On agite vivement. La partie aqueuse doit rester incolore. Si l'on ajoute alors au mélange 2 gouttes d'une solution N/100 de potasse, il faut que, par une nouvelle agitation, la couche aqueuse inférieure se colore en rose. J. W.

Identification de la tropine. — M. S. VREVEN (*Ann. de pharm. de Louvain*, décembre 1900, p. 511). — La tropine prend naissance à côté de l'acide tropique, lors de la décomposition de l'atropine, soit par la baryte caustique, soit par la soude caustique, soit par HCl et même par l'action de l'eau. Une des propriétés les plus caractéristiques de cette base est la grande facilité de cristallisation de ses sels, dont les principaux, utilisés pour son identification, sont le chloroplatinate et le chloroaurate. Dans ses recherches sur les alcaloïdes mydriatiques, l'auteur

a observé, concernant la tropine, les deux réactions cristallines suivantes :

Avec l'iodure double de cadmium et de potassium, la tropine, en solution légèrement acide, donne un précipité cristallin constitué par des tables hexagonales très bien formées. Ce sel double est très soluble dans l'eau ; aussi est-il nécessaire d'opérer sur des solutions très concentrées. Le précipité obtenu fond au-dessous de 200 degrés en donnant un liquide limpide.

Avec le réactif phosphomolybdique, la tropine, en solution légèrement acide, donne un précipité jaunâtre, constitué par des aiguilles enchevêtrées. Ce composé, soumis à la chaleur croissante, se décompose sans fusion préalable.

Ces deux réactions permettent de différencier la tropine des quatre alcaloïdes mydriatiques des solanacées ; ceux-ci donnent, en effet, des précipités amorphes ou cristallins tout différents de ceux qui viennent d'être signalés. G. S.

Ptomaïne pouvant être confondue avec la strychnine. — M. MECKE (*Pharm. Zeit.*, 1898, p. 300). — Amthor avait déjà remarqué cette ptomaïne, qu'on retire des cadavres sous forme de cristaux et dont les réactions rappellent la strychnine. Mecke a pu l'extraire d'un cadavre en pleine décomposition et en a fait une étude plus approfondie. Il a mis en lumière quelques caractères importants qui permettent de distinguer facilement cet alcaloïde de la strychnine. En premier lieu, il est beaucoup moins amer, et il n'est nullement toxique, ainsi que l'ont démontré des expériences faites sur des grenouilles. L'eau de chlore produit un trouble laiteux. Si, après évaporation, on traite le résidu par l'ammoniaque, il se produit une coloration vert-sale. Dans les mêmes conditions, la strychnine prend une teinte blanc-jaunâtre. La même ptomaïne est soluble dans SO^4H^2 concentré, et la solution se colore en rouge-cerise, pour passer ensuite au rose. La solution de strychnine dans SO^4H^2 est incolore. Le réactif de Fröhde produit, avec cette ptomaïne, une coloration violette, qui passe au vert. La strychnine, traitée par ce réactif, reste incolore. Ces caractères permettent donc de différencier nettement ces deux substances. L'auteur insiste néanmoins sur la nécessité des expériences physiologiques dans le cas d'une expertise médico-légale.

J. W.

Huile de lard. — M. DUYK (*Bulletin de l'Association belge des chimistes* de janvier 1901). — On introduit, depuis quelque temps, en Belgique, un produit dénommé *huile de lard*, vraisemblablement destiné à entrer dans la composition de certaines margarines.

Cette huile, qui est peu connue, est obtenue, d'après Lew-

kowitsch, en exprimant à la presse hydraulique une variété de saindoux connue sous le nom de *prime steam lard*, qui paraît être une marchandise de qualité inférieure.

L'huile de lard se présente sous l'aspect d'un liquide à peu près incolore, inodore, de saveur douce, non désagréable, se solidifiant vers 10 degrés. Voici les caractères de ce corps gras :

Densité à 14 degrés	0,916
— à 100 degrés	0,8626
Indice au butyroréfractomètre de Zeiss à 40 degrés.	52 degrés
Température critique en tube ouvert	75 —
Echauffement sulfurique (50 gr. d'huile et 10 cc. d'acide sulfurique de densité = 1.83)	47 —
Indice d'iode (méthode Bellier) (1)	73
Indice de saponification Koettstorffer	193

Le poids des acides gras est de 97.4 p. 100 ; celui des acides volatils est nul. Les acides gras sont solides ; ils fondent à 35 degrés et se solidifient à 31 degrés ; leur indice butyroréfractométrique est de 40 à 41 degrés ; leur densité est de 0,885.

Soumise à l'action des vapeurs nitreuses développées par l'action de l'acide nitrique sur le mercure, l'huile de lard se solidifie au bout de peu de temps ; le gâteau obtenu est dur, d'un blanc très légèrement verdâtre.

Les chiffres qui précèdent confirment ce qu'a dit Lewkowitsch, à savoir que l'huile de lard présente beaucoup de points de ressemblance, au point de vue chimique, avec certaines huiles alimentaires, notamment avec l'huile d'olive, dans laquelle il paraît difficile d'en caractériser la présence.

Dosage des acides gras volatils dans les beurres. — M. L. GRUNHUT (*Zeits. f. analyt. Chemie*, XXXIX, 6, p. 375). — Dans la détermination de l'indice Reichert-Meissl, on ne trouve pas la quantité totale des acides gras volatils contenus dans le beurre ; le nombre de cc. de soude décinormale employée n'en représente qu'une partie. Pour pouvoir conclure, de la quantité des acides gras distillés, la proportion totale des acides, Duclaux a étudié les lois de la distillation des solutions aqueuses d'acides gras. Il a trouvé que la quantité de l'acide qui s'évapore à un instant donné est proportionnelle à la concentration du liquide bouillant. M. H. D. Richmond montre que l'expression mathématique de cette loi n'est pas exacte ; il trouve que la distillation des solutions aqueuses des acides gras volatils a lieu d'après l'équation générale suivante :

$$100 - y = \frac{(100 - x)^a}{100^{a-1} \cdot k x}$$

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 128.

dans laquelle x représente le volume du liquide distillé, exprimé en centième de la quantité totale d'acide présent ; a et k sont deux constantes qui, pour différents acides, sont les suivants :

	a	k
Acide formique	0,4	1,00079
— acétique	0,667 . . .	1.
— propionique . . .	1,111 . . .	1,000723
— butyrique. . . .	2,0 . . .	1,0023451
— valérique	3,0 . . .	1 (?)
— caproïque. . . .	4,0 . . .	1,003508
— caprylique . . .	8 (?) . . .	(?)

L'introduction de la constante k rend compte de ce fait que, dans la condensation des vapeurs suivant la loi de Henri, la concentration du liquide condensé s'écarte de la concentration de la vapeur.

Si l'on distille de l'acide butyrique pur, en se plaçant dans les conditions du procédé Reichert-Meissl, il doit y avoir, d'après la formule, 98,9 p. 100 de tout l'acide butyrique dans le liquide distillé. C'est ce que l'expérience confirme.

Mais, quand on opère avec du beurre, le liquide distillé ne contient que 87 p. 100 des acides gras volatils. Cet écart ne provient pas exclusivement de ce que le beurre contient de l'acide caproïque, à côté de l'acide butyrique, mais de ce que la loi dont nous parlons ne s'applique pas dans le cas où il y a un troisième corps présent dans le liquide à distiller. Ces corps perturbateurs sont, dans le cas présent, les acides gras insolubles et non volatils du beurre. J. W.

Inconvénients de l'emploi du bichlorure de mercure pour la conservation des échantillons de lait. — M. PETERMANN. (*Bulletin de la Station agronomique de Gembloux* (Belgique). — M. Petermann signale à l'attention des directeurs de laiterie la nécessité de donner des instructions très sévères pour empêcher l'emploi du bichlorure de mercure dont on se sert pour la conservation des échantillons prélevés sur les fournitures des coopérateurs. L'échantillonnage étant souvent confié à des personnes étrangères aux connaissances chimiques, il arrive, soit par négligence, soit dans le but de vouloir trop bien assurer la conservation des prises d'essai, que l'on ajoute des proportions déraisonnables de l'antiseptique. L'analyse par le procédé Gerber devient alors tout à fait impraticable, ou du moins inexacte. Le lait contenant une trop forte dose de bichloruré donne, lorsqu'il est mélangé à l'acide sulfurique qui intervient dans les manipulations, un abondant précipité de sulfate de mercure, qui contrarie et peut même complète-

ment empêcher le rassemblement du beurre fondu dans la partie supérieure de l'éprouvette servant à l'analyse. C'est ainsi qu'on a constaté à la Station agronomique de Gembloux, dans un échantillon de lait, dont il était impossible de déterminer le titre en beurre par un turbinage ordinaire, la proportion de 14,5 p. 100 de bichlorure.

Dosage de la vanilline en présence du pipéronal. — J. HANUS (*Zeits. f. Untersuch. Nahrungs. und Genussmittel*, 1900, p. 657). — D'après l'auteur, la dosage de la vanilline en présence du pipéronal peut s'effectuer au moyen du chlorure de platine. La vanilline donne, en effet, avec ce sel un produit de condensation caractéristique.

La solution examinée, renfermant de 0,02 à 0,15 des deux corps, est additionnée de 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de platine exempt d'AzO^3H libre ; on complète ensuite à 50 cc. avec de l'eau. Le mélange est alors porté, pendant 1 heure, dans une étuve dont la température est comprise entre 70 et 80 degrés ; le produit de la condensation se forme sous forme de petites aiguilles grises brillantes. Après refroidissement complet, on filtre le précipité ; on le lave soigneusement à l'eau et on le sèche pendant 3 heures à 100-105 degrés. En supposant que la quantité de vanilline n'est pas moindre de 0 gr. 04, on peut l'évaluer au moyen de la formule

$$x = \frac{y + 15,7}{0,97}$$

dans laquelle y représente le poids trouvé précédemment.

C. F.

Réactions de l'huile de sésame. — M. P. SOLTSIEN (*Zeits. f. œffentli. Chemie*, 4, p. 269). — L'auteur signale une cause d'erreur dans la recherche de l'huile de sésame par HCl et le furfurol. En effet, un contact prolongé du furfurol avec HCl donne lieu à une coloration rouge. On a prétendu que le lait des animaux nourris avec des tourteaux de sésame fournissait cette réaction. L'auteur l'attribue à la cause d'erreur qu'il signale plus haut ; il recommande l'emploi du chlorure stanneux, au lieu du furfurol et d'HCl. Les graisses alimentaires colorées par du curcuma donnent également une coloration rouge par HCl ; celle-ci se distingue de la réaction produite par HCl et le furfurol en ce qu'elle disparaît par la dilution. Cette différence devient encore plus sensible, si l'on emploie le chlorure stanneux. La coloration rouge due au curcuma apparaît à froid et disparaît par la chaleur, tandis que l'huile de sésame ne se colore qu'à chaud. Dans les essais, il faut éviter un contact trop prolongé de la matière

grasse avec le chlorure stanneux. Après avoir fait fondre la graisse au bain-marie tiède, on ajoute le chlorure stanneux, et on laisse les deux couches se séparer ; on plonge le vase dans un bain-marie bouillant, de manière à n'immerger que la partie du vase qui contient le chlorure.

La même réaction a été essayée par M. Dieterich sur des mélanges d'huile d'olive et de sésame. Avec des mélanges ne renfermant que 5 p. 100 d'huile de sésame, on obtient encore une coloration violette très distincte. Avec 2 p. 100 d'huile de sésame, la coloration est douteuse. J. W.

Dosage de la naphtaline dans le gaz de houille. — MM. COLMAN et SMITH (*Journ. of the Soc. of the chem. Indus.* du 28 fév. 1900). — Les auteurs décrivent la méthode employée habituellement, qui consiste à faire passer une grande quantité de gaz dans de la benzine et à évaporer celle-ci ; cette méthode n'est pas pratique et il est préférable d'employer la suivante :

La napthtaline se combine avec l'acide picrique, pour former un composé cristallin très stable, mais on ne peut pas apprécier la quantité de naphtaline retenue par un poids donné d'acide picrique, en séparant le précipité et dosant l'acide non combiné, car le précipité est un mélange de picrate et de naphtaline libre.

On emploie une solution saturée d'acide picrique. On titre la liqueur avec de l'eau de baryte. On fait barbotter le gaz dans 4 flacons contenant la solution ; toute la naphtaline doit être retenue dans le 1er flacon. On rassemble le contenu des 4 flacons ; on laisse reposer pendant une nuit ; on filtre ; on titre l'acide picrique par la soude normale et le chiffre trouvé doit être augmenté dans certaines proportions, car le précipité de picrate entraîne de la naphtaline.

Les auteurs résument leurs expériences dans un tableau et indiquent un dispositif d'appareils permettant d'augmenter la pression du gaz, la pression ordinaire étant trop faible pour le barbottage. G. S.

Recherche de l'abrastol dans les vins. — M. A. SANNA PINTU (*Staz. sperim. agri. Ital.*, 1900, 33, p. 274). — On décolore à froid par 2 gr. de noir animal 10 cc. de vin et on ajoute un volume égal d'une solution obtenue en faisant dissoudre 100 gr. de mercure dans 97 cc. AzO^3H à 42° Baumé et ajoutant à la solution 35 cc. d'eau. Une coloration jaune avec reflet dorés indique l'existence de l'abrastol. La réaction est immédiate. Pour les vins blancs et bien clairs, il n'est pas nécessaire de faire la décoloration par le noir ; par contre, avec les vins colorés artificiellement, on ne peut effectuer cette réaction. On peut, par ce procédé, déceler jusqu'à 0,01 p. 100 d'abrastol. G. F.

Dosage du tungstène dans les aciers. — MM. E. BAZLEY et H. BREARLEY (*Chemical News*, 1901. p. 270). — Lorsqu'on emploie le procédé de Schöffel pour l'analyse des aciers contenant du chrome. la quantité des impuretés restant avec le tungstène dans le résidu du traitement, avec le sel double de cuivre, est si grande que cette méthode devient inexacte. Dans beaucoup de cas, la modification suivante donne de bons résultats ; elle consiste à ajouter HCl à la solution cuivrique. On opère comme suit : 5 gr. de l'échantillon sont traités par 50 gr. de chlorure double de cuivre et d'ammoniaque, dissous dans 100 gr. d'eau chaude, auxquels on ajoute 50 cc. d'HCl ; on chauffe pendant environ une demi-heure jusqu'à l'ébullition et en agitant de temps en temps. Le résidu insoluble est filtré et calciné ; la silice est volatilisée par l'acide fluorhydrique ; l'oxyde de fer est séparé par fusion au carbonate de soude ; le chrome se trouve dans la liqueur alcaline à l'état de chromate ; on le titre avec le sulfate ferreux ; on dose le tungstène par différence.

Les aciers qui ne contiennent qu'une fraction de tungstène inférieure à 1 p. 100 doivent être traités par des solutions cuivriques ne contenant que 10 p. 100 d'HCl ; en opérant autrement, les résultats sont un peu faibles. S'il existe du molybdène, une partie de celui-ci reste avec le tungstène. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie industrielle, par WAGNER et FISCHER. — 4e édition française, rédigée d'après la 15e édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. — 1 vol. de 941 pages, avec 604 figures (Masson, éditeur, 120 boulevard Saint-Germain). Prix des 2 volumes, en souscription : 30 francs. — M. Gautier publie le premier volume de ce traité ; le second paraîtra en février 1902.

L'ouvrage de Wagner est à juste titre très connu et très apprécié ; aussi les chimistes consulteront-ils avec plaisir cette nouvelle édition. La chimie technologique subit des perfectionnements continuels, qui apportent dans certaines branches de l'industrie chimique de profondes modifications.

C'est ainsi que l'électrochimie, déjà mise à contribution par la métallurgie pour l'extraction et l'affinage des métaux, a étendu le cercle de ses applications jusque dans le domaine de l'industrie du chlore et des alcalis. De grandes quantités de chlorure de chaux, de liquides décolorants et d'alcalis se préparent actuellement ainsi.

En outre, des industries, dont il n'avait pas encore été question, sont venues prendre place dans le champ déjà vaste de la technologie chimique. Parmi ces industries, il convient de citer tout particulièrement celle du carbure de calcium et de l'acétylène, qui constitue une des plus belles applications de l'électricité employée comme source de chaleur énergique. Le carbure de calcium, ainsi que le carbure de silicium (carborundum), et

d'autres composés analogues ne sont pas d'ailleurs les seuls corps que le four électrique permette de préparer ; on peut aussi, à la faveur de la haute température qui y règne et en présence du carbone, réduire sans difficulté les oxydes des métaux les plus réfractaires et obtenir ces derniers à l'état pur et fondus ; toutefois, la préparation au four électrique de ces métaux, qui, comme le chrome et le manganèse, jouent un rôle important dans la sidérurgie, n'est point pratiquée industriellement, et il est probable qu'elle ne le sera jamais, surtout maintenant que l'on possède, dans le procédé imaginé tout récemment par H. Goldschmidt, un moyen permettant d'obtenir rapidement et à peu de frais, par la combustion de l'aluminium, de grandes quantités à la fois des métaux en question.

Les progrès réalisés dans la chimie technologique, pendant ces dernières années, n'ont pas seulement porté sur les industries qui ont été perfectionnées par l'électricité ou en sont nées ; on peut dire aussi que toutes les autres se sont également ressenties, à des degrés divers, de l'heureuse influence du travail incessant des savants et des industriels. Citons, par exemple, dans la grande industrie chimique, la fabrication de l'acide sulfurique, qui est sur le point de subir une véritable révolution, par suite de la suppression des chambres de plomb et de leur remplacement par les procédés basés sur l'action catalytique du platine ou d'autres substances ; en Allemagne, une importante fabrique de soude a même déjà supprimé ses chambres de plomb et prépare maintenant son acide sulfurique par la nouvelle méthode. Mentionnons aussi le tout récent procédé de saccharification et d'alcoolisation des matières amylacées au moyen des mucédinées, procédé qui permet de réaliser industriellement la fermentation à l'abri des germes étrangers et par suite d'obtenir des produits aussi riches que possible en alcool éthylique.

Dans cette quatrième édition, ces différents perfectionnements et bien d'autres sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent. L'ouvrage a subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle.

Chimie des matières colorantes organiques, par le Dr Nietzki, traduit sur la 3e édition allemande par Vaucher, Favre et Guyot. — 1 vol. de 447 pages (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 10 fr. — Nous ne saurions mieux faire, pour présenter ce volume, que de transcrire ici une partie de la préface que M. Nœlting, le savant directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse, lui a consacrée :

« Le *Traité des matières colorantes organiques* de Nietzki, dit-il, jouit, dans les pays de langue allemande, d'une réputation grande et bien méritée. C'est le vade mecum indispensable de tous ceux qui veulent s'occuper de l'étude des matières colorantes et de leurs applications... MM. Vaucher, Favre et Guyot viennent d'en achever la traduction française sur l'édition de 1897, en tenant compte des progrès réalisés depuis cette époque. Je suis convaincu qu'ils rendent par là un réel service au public français et nous espérons que leur tentative sera bien accueillie...

« Le livre de Nietzki a le double mérite d'être à la fois très concis et très complet. Ceux qui s'en sont bien assimilé la teneur sont tout à fait à la

hauteur de cette partie de la science et peuvent entreprendre avec succès l'étude du Traité plus détaillé de Lefèvre et des mémoires originaux et des brevets. La lecture de ce livre ne sera pas utile seulement à ceux qui veulent faire plus tard, des matières colorantes, l'objet spécial de leurs études, mais aussi à ceux, beaucoup plus nombreux, qui ont à s'occuper de leur application. Le teinturier et le coloriste, le fabricant de laques, de papiers, de papiers peints, tous ceux enfin qui teignent les matières premières diverses, cuirs, peaux, plumes, cires, corps gras, etc., tiennent maintenant, s'ils sont intelligents et instruits, à ne plus opérer avec des produits dont la nature chimique leur échappe, mais aiment à se rendre compte de la constitution des corps avec lesquels ils opèrent. Il est évident que la connaissance des propriétés chimiques des matières qu'on met en travail facilite de beaucoup leur application et permet d'éviter bien des tâtonnements inutiles.

« Enfin, les professeurs de chimie organique, qui, dans leurs cours, veulent donner un aperçu général des matières colorantes, se serviront avec profit de ce livre qui en expose la théorie avec beaucoup de clarté. La division des matières colorantes en familles naturelles, telle qu'elle est employée maintenant partout, a été inaugurée par M. Nietzki en 1886. La meilleure preuve de son excellence, c'est qu'elle a été adoptée universellement, aussi bien dans les traités que dans les cours. A l'École de chimie de Mulhouse, le livre de Nietzki est d'un usage courant, et, en voyant les services qu'il a rendus et rend toujours à mes élèves, aussi bien pour l'étude que comme guide pour les travaux de laboratoire, je saisis avec plaisir l'occasion qui se présente pour moi ici d'en dire tout le bien que j'en pense et de le recommander au bon accueil du public français ».

Les matières colorantes naturelles, par V. Thomas. — 1 vol. de 180 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs), prix : 2 fr. 50. — La chimie des matières colorantes artificielles, dont les débuts datent à peine d'un demi-siècle, a reçu, dans ces dernières années, et particulièrement en Allemagne, une extension telle que cette industrie est aujourd'hui celle dont les produits représentent le plus de valeur. Des multiples travaux entrepris sur un sujet aussi vaste, on est arrivé aujourd'hui à déduire les lois générales auxquelles tout colorant artificiel doit satisfaire, et, il faut bien le reconnaître, certaines d'entre elles ont reçu aujourd'hui de telles confirmations qu'elles forment pour ainsi dire continuellement un guide pour ceux qui, chaque jour, l'acheminent vers ce champ d'exploration.

Il en est résulté un abandon presque complet des matières colorantes naturelles, au point de vue industriel, mais, au fur et à mesure que les nouvelles théories relatives au pouvoir tinctorial s'implantaient davantage, l'histoire de la chimie de ces colorants naturels, dont l'emploi remontait à la plus haute antiquité, apparut sous un jour nouveau, et un nombre considérable de travaux furent publiés en vingt ans à peine, travaux extrêmement importants, car ils ont rajeuni un chapitre qui paraissait devoir tomber dans l'oubli, et montré tout le parti qu'on pouvait tirer de cette étude au point de vue des théories nouvelles.

Dans cet aide-mémoire, l'auteur se propose de réunir tous les travaux épars et d'exposer en particulier l'histoire des colorants jaunes dérivés de la benzophénone, de la xanthone et de la flavone.

La chimie de l'uranium, par ŒCHSNER DE CONINCK. Brochure de 24 pages (Imprimerie Firmin et Montane, à Montpellier).— L'auteur a réuni dans cette brochure les documents bibliographiques relatifs à la chimie de l'uranium, qu'il avait dû réunir pour son travail sur le nitrate d'uranium.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Dosage des substances insaponifiables dans les corps gras. — Dans le numéro d'avril de ce Recueil, nous avons indiqué, p. 134, le procédé indiqué par M. Halphen pour le dosage des matières insaponifiables dans les corps gras. Il convient de préciser qu'en présence de l'huile de résine les résultats sont inexacts, la méthode ayant été imaginée uniquement pour doser les huiles minérales.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 3 décembre au 31 décembre 1900 (1).

306.246. — *13 décembre 1900.* — **Cie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication de combinaisons de la phényldiméthylpyrazolone et de la diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone avec l'acide camphorique.

306.302. — *15 décembre 1900.* — **Cie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication de l'acide phénylglycine-ortho carbonique.

306.456. — *20 décembre 1900.* — **MM. Lumière.**—Procédé de fabrication des composés organométalliques du mercure à partir des phénols disulfonés.

306.587. — *26 décembre 1900.* — **Dinesman.** — Procédé de fabrication du thymol.

306.711. — *31 décembre 1900.* — **Société Chemische Fabrik Rhenania.** — Système d'appareil pour la fabrication de l'acide nitrique de concentration uniforme.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle réaction de la saccharine et recherche de cette substance dans les produits de laiterie.

Par M. A. Leys.

Les solutions très étendues de sels de cuivre dont l'élément électro-négatif est un acide minéral, le sulfate ou le chlorure par exemple, n'éprouvent aucune décomposition lorsqu'on les chauffe avec quelques gouttes d'eau oxygénée concentrée.

Si l'on introduit dans un tel milieu des acides gras ou leurs sels, des hydrates de carbone et, en général, tous corps à chaîne ouverte, la chaleur n'y produit aucune modification, mais il suffit de la présence d'un corps organique à chaîne fermée possédant des liaisons éthyléniques, pour qu'aussitôt l'action de la chaleur détermine un brunissement immédiat, avec formation d'un précipité brun-foncé excessivement intense.

Il convient de faire remarquer tout spécialement cette nécessité des liaisons éthyléniques pour l'obtention du phénomène, ainsi que celle de la présence d'une trace de sel de cuivre. En l'absence de ce dernier, l'eau oxygénée, même à chaud, ne produit aucun changement de coloration au sein des solutions des corps envisagés. Le précipité brun dont nous venons de parler ne renferme qu'une très faible quantité de cuivre et, la réaction terminée, la majeure partie du sulfate de cuivre se retrouve inaltérée, ainsi qu'on peut le constater par un passage sur le noir.

L'oxygène actif d'un tel milieu possède donc l'énergie nécessaire pour brûler les corps organiques en chaîne ouverte, sans avoir recours, pour cela, à l'effort additionnel du sel de cuivre. Au contraire, lorsque l'oxydation s'adresse à un corps cyclique cette énergie n'est plus suffisante et la molécule du sel entre en jeu.

Pour comprendre ce qui se passe, il est nécessaire d'examiner l'action de l'eau oxygénée sur un sel organique de cuivre en solution étendue : prenons l'acétate. Déjà la décomposition commence à froid, et, à l'aide d'une douce chaleur, le sel est complètement détruit, avec précipitation d'hydrate cuivreux. Il en est probablement de même avec le sulfate de cuivre et un noyau comme le benzène en milieu oxydant.

Nous avons, d'une part, l'affinité de l'eau oxygénée pour

l'oxyde cuivrique, qui tend à former de l'oxyde cuivreux avec dégagement de O^2, et, de l'autre, celle du radical acide pour le groupe benzénique. Il se précipite donc un hydrate cuivreux et il y a formation passagère d'un composé sulfoné du noyau. Ce dernier, sous l'influence d'un excès d'eau oxygénée, donne des corps phénoliques, tandis que le sulfate cuivrique se reforme en grande partie. Le corps phénolique, à son tour, en présence de l'oxygène, donne des composés suroxydés bruns, qui entraînent dans leur molécule une petite quantité de cuivre et se précipitent.

Une condition générale, pour obtenir ces précipités bruns, est l'absence dans le milieu de toute acidité minérale. Dès que celle-ci existe en certaine quantité, le mélange, bien que chauffé, reste incolore.

C'est ainsi que, si l'on additionne 10 cc. d'une solution très étendue et, par conséquent, à peine colorée, de sulfate de cuivre, de 2 à 3 gouttes d'eau oxygénée à 10 volumes, l'introduction de quelques cc. de solution aqueuse de l'un ou l'autre des divers phénols y produit, avec l'aide de la chaleur, une coloration brune excessivement intense. Cette réaction, essayée, par extension, sur les acides phénols comme l'acide salicylique, donne les mêmes résultats. En continuant nos investigations, nous avons reconnu qu'elle se produisait également avec l'acide benzoïque, l'acide cinnamique, la saccharine, l'acétanilide, l'ortho-phénylène-diamine, le benzène, l'antipyrine, le pyrrol, le thiophène, le furfurol. Au contraire, l'alcool, l'acide acétique, l'acide lactique, le saccharose, l'acétate d'allyle, l'acide fumarique, le menthol, le térébenthène ne produisent aucun changement de coloration.

La formation de groupement phénolique dont nous venons de parler peut se prouver d'une façon bien simple. Prenons comme exemple la saccharine, corps dérivé du benzène. Dans l'action de l'eau oxygénée sur celle-ci, en présence d'une trace de sulfate de cuivre, si l'on diminue considérablement la teneur en oxygène de cette eau et qu'on mette en présence une très minime quantité d'acide sulfurique pour empêcher le brunissement, on arrive, en chauffant pendant quelques instants, à ne provoquer qu'une teinte jaune très peu sensible. Après un certain temps de repos, si on laisse tomber dans ce milieu une ou deux gouttes d'une solution très diluée de perchlorure de fer, on a une faible coloration violette caractéristique. L'acide benzoïque donne également cette réaction.

C'est sur cette formation d'acide oxybenzoïque et sur la coloration violette qu'il donne avec le perchlorure de fer très dilué

que nous allons nous appuyer pour la recherche de la saccharine.

Le sulfimide benzoïque (saccharine), en solution dans l'eau, s'hydrate en majeure partie, de sorte que nous avons en réalité, comme corps réagissant, de l'acide benzoïque ortho-sulfonamidé en présence d'oxygène.

L'oxhydrile formé se place de l'autre côté du carboxyle, et l'acide phénolique, bien que sulfoné, peut alors réagir sur le sel ferrique et provoquer la coloration.

La difficulté de cette réaction consiste en ce que la saccharine, grâce à son énorme pouvoir sucrant et à cause de sa faible solubilité dans l'eau, n'est toujours qu'en très minime quantité dans les liquides où l'on doit la rechercher et qu'il faut, de ce chef, opérer avec une eau oxygénée extrêmement diluée, afin de ne pas brûler le tout. Nous sommes, en réalité, à la limite des réactions sensibles, et, dans l'opération précédente, deux éléments se contrarient mutuellement : il faut, d'une part, aciduler très légèrement, pour éviter le brunissement par la chaleur et rendre la coloration violette plus apparente, et, d'autre part, cette acidité diminue la sensibilité de cette même coloration violette.

Nous avons cependant remarqué, en poursuivant nos expériences, qu'une trace de sel ferrique peut très bien remplacer le sel de cuivre comme fixateur d'oxygène, avec transformation des corps à chaîne fermée en corps phénoliques.

La saccharine, l'acide benzoïque, entre autres, additionnés d'une trace d'un sel de fer et chauffés avec de l'eau oxygénée, donnent, comme avec le cuivre, une teinte brune très accentuée.

Nous nous sommes donc demandé, vu l'affinité très grande du fer pour l'oxygène et la tension de dissociation à froid des solutions diluées de perchlorure de fer, si ce dernier métal n'aurait pas l'énergie nécessaire pour servir de fixateur d'oxygène sur la saccharine, tout en opérant à froid. Nous voulions éviter la coloration brune qu'on ne peut esquiver à chaud que par l'acidulation. Nous sommes arrivé finalement, en opérant avec une dilution extrême de l'eau oxygénée, à provoquer à froid, dans le même milieu et par l'intermédiaire du fer, la transformation de la saccharine en acide oxybenzoïque, ce dernier donnant, à son tour, avec la même trace de fer, la coloration violette. Mais il est absolument nécessaire de s'en tenir à ces dilutions extrêmes de l'eau oxygénée, car, même à froid, avec un léger excès, la réaction continue et donne alors, par son action sur le corps phénolique formé, une matière noire qui semble identique à celle qu'on obtient en faisant agir l'eau oxygénée sur les phénols en présence des sels de fer.

Voici donc la façon d'opérer à laquelle nous nous sommes arrêté :

A. *Solution de perchlorure de fer.* — Préparée en versant 2 cc. de perchlorure de fer à 30° Baumé dans un ballon de 100 cc. et complétant avec de l'eau. Cette solution doit être renouvelée fréquemment, car elle s'altère au bout de quelques jours.

B. *Eau oxygénée à 0 volume 05.* — Préparée en versant 1 cc. d'eau oxygénée à 10 volumes dans un ballon de 200 cc. et complétant avec de l'eau, ce qui donne une eau oxygénée renfermant 0 gr. 150 de H^2O^2 par litre.

Mettons dans un tube à essai 5 cc. d'une solution de saccharine à 40 milligrammes pour 100 cc., soit au 4/10000 ; ajoutons-y deux gouttes de perchlorure de fer A, puis 2 cc. d'eau oxygénée B ; au bout de 30 à 45 minutes, il se développe une coloration violette très apparente et qui se maintient pendant plusieurs jours, si l'eau oxygénée n'est pas en excès. Si, ne respectant pas les proportions précédentes, il y avait excès d'oxygène, cette teinte violette serait fugace et ferait place à une couleur noire sur fond jaune.

Une précaution à prendre, avec des liqueurs aussi diluées, est de n'avoir, dans le milieu réagissant, comme corps combustible, que de la saccharine, afin de ne pas utiliser l'oxygène actif en pure perte et de n'obtenir aucune coloration. Il sera toujours bon, après une demi-heure de contact, si aucune coloration ne s'est produite, d'ajouter une nouvelle quantité d'eau oxygénée, pour bien se persuader qu'il y a toujours de l'oxygène actif prêt à réagir et que l'absence de coloration n'est pas due à la présence d'impuretés.

Extraction de la saccharine du lait. — Il s'agissait d'extraire la saccharine du lait, sans entraîner d'autres corps organiques, et cette question, grosse de difficultés, a retardé longtemps notre travail.

On procède ainsi : on prépare une solution de bisulfate de potassium à 10 p. 100, et, pour 100 cc. de celle-ci, on ajoute 10 cc. d'alcool éthylique à 99°. Cette liqueur précipite à froid toute la caséine et la matière grasse, sous une forme granuleuse qui se prête très bien à la filtration. Elle a l'avantage de constituer un milieu acide, dont les solvants ne peuvent, par agitation, entraîner une partie de l'acidité, et de maintenir, d'autre part, en solution, grâce à la présence de l'alcool, la saccharine ou les autres corps qui y sont solubles.

On verse donc 50 cc. du lait suspect dans 100 cc. de liqueur, et l'on jette sur le filtre. Le liquide limpide qui s'écoule est une solution de lactose, de saccharine et de sels. La saccharine est très soluble à

froid dans l'alcool, tandis qu'elle ne l'est que médiocrement dans l'éther et paraît presque insoluble dans l'éther de pétrole. Il s'en suit que l'épuisement à froid d'une solution aqueuse de saccharine, par un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole, ne donne, la plupart du temps, que des résultats négatifs. à moins d'une agitation très prolongée, et qu'il serait désirable de mettre à profit cette grande solubilité dans l'alcool. Nous y sommes arrivé par un moyen détourné et en nous servant de la forte affinité de l'éther sulfurique pour l'alcool. Nous agitons donc le liquide filtré avec de l'éther, qui retient une partie de l'alcool contenu dans la liqueur et, avec lui, la saccharine, qui y est très soluble. On sépare dans une boule à décantation, et le liquide aqueux est agité une seconde fois avec de l'éther. Il se produit un trouble de fins cristaux de bisulfate, qu'on fait disparaitre par quelques gouttes d'alcool. On décante à nouveau et on réunit les deux portions d'éther dans un vase plat en verre, qu'on met à évaporer. On termine sur une plaque chauffante à 90 degrés, jusqu'à dessiccation complète. On laisse encore en contact pendant une demi-heure avec la source de chaleur, après départ complet de l'humidité, puis on reprend à l'ébullition par 5 cc. d'eau distillée. Après refroidissement, on examine la saveur de ce liquide. Cette opération ne doit jamais être négligée ; quand elle a donné des résultats positifs, on verse le liquide dans un tube à essai ; on ajoute deux gouttes de la solution de perchlorure de fer A et 2 cc. d'eau oxygénée B, et on abandonne le tout pendant une demi-heure. La teinte violette se développe lentement.

Extraction de la saccharine du beurre. — On fait un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool à 99°, et, en s'aidant d'une douce chaleur, on y dissout une assez grande quantité de beurre tel qu'il se présente pour la vente. Par le repos, le liquide se sépare déjà en deux couches. Sans s'en inquiéter, on y ajoute le double de son volume d'eau distillée ; on agite fortement et on verse le tout dans une boule à décantation. Le chloroforme gagne le fond, entraînant toute la matière grasse ; la caséïne, insolubilisée, flotte à la surface de séparation des deux milieux, et, par dessus, s'étend la solution alcoolique, légèrement trouble et retenant toute la saccharine. On décante le chloroforme et on laisse tomber la couche alcoolique sur un filtre, d'où elle s'écoule limpide. On l'évapore comme précédemment sur une plaque chauffante, et l'on termine d'une façon identique.

Nous devons faire remarquer l'absence systématique de corps cyclique dans les divers solvants que nous employons, absence motivée par une trace de résidu fixe à 90 degrés qu'ils laissent à

l'évaporation. Ce résidu donne des colorations parasites avec le perchlorure de fer.

Voyons, en dernier lieu, quel est le degré de certitude que donne ce procédé de recherche.

Si le corps entraîné par sa solubilité dans l'alcool et séparé par l'éther possède une structure en chaîne ouverte ou s'il présente encore une chaîne fermée sans liaison éthylénique, il n'y a production d'aucune coloration. Si, au contraire, nous avons en présence un corps cyclique autre que la saccharine, un phénol par exemple, l'introduction préalable de 2 gouttes de perchlorure de fer dans le liquide en témoigne de suite par sa coloration. Tous les phénols, à part quelques exceptions, comme le naphtol β et la phloroglucine, donnent une coloration bien nette avec le perchlorure de fer, et nous nous sommes assuré, pour ceux qui ne donnent pas de coloration, que l'addition de l'eau oxygénée ne provoque pas de coloration violette. La simple addition du sel de fer permet également de déceler la présence des acides aromatiques, comme les acides benzoïque, phtalique, cinnamique, avec lesquels il se forme aussitôt un trouble blanchâtre très intense ; cette dernière réaction est d'une grande sensibilité.

On peut donc affirmer, sans crainte de se tromper, la présence de la saccharine, lorsque le produit de l'extraction à l'éther offre un goût sucré et que, limpide et non coloré après addition du perchlorure de fer, il donne une coloration violette par l'eau oxygénée très diluée.

(Travail fait au Laboratoire municipal de Paris).

Recherche des alcaloïdes par voie micro-chimique.

Par M. M. E. Pozzi-Escot.

A l'occasion de la publication de nos travaux sur l'analyse qualitative micro-chimique, M. Ferdinand Jean a signalé à notre attention les travaux de M. Popoff, sur la recherche micro-chimique des alcaloïdes, parus dans le *Recueil des travaux du laboratoire de toxicologie*, publié, en 1891, par MM. P. Brouardel et J. Ogier.

Après avoir repris les expériences de M. Popoff, à notre laboratoire personnel de Bergerac, nous acquîmes la conviction que les résultats obtenus par ce savant ne méritaient pas la confiance que le laboratoire de toxicologie semblait avoir voulu leur accorder en leur réservant une place dans le Recueil de ses méthodes d'expertises toxicologiques.

Ayant dû interrompre nos recherches presque immédiatement, sans publier nos résultats, il nous paraissait, toutefois, qu'il y avait quelque importance à vérifier les assertions de M. Popoff, d'autant plus que nous avions acquis la quasi-certitude qu'ils étaient erronés.

Nous avons ultérieurement repris nos essais avec tous les soins désirables, aux laboratoires de recherches de M. Jacquemin, à Malzéville. Que notre cher maître reçoive ici l'assurance de notre vive reconnaissance pour l'accueil bienveillant et gracieux qu'il veut bien nous offrir.

Nos essais ont porté sur le sulfate de strychnine, le chlorhydrate de cocaïne, la brucine, le sulfate d'atropine, le chlorhydrate de morphine, la codéïne et le sulfate de quinine.

Le mode opératoire adopté a été celui décrit précédemment dans nos diverses publications relatives aux réactions micro-chimiques de la chimie minérale, et, en particulier, page 20 de notre traité intitulé : *Analyse micro-chimique et spectroscopique*.

Nous avons fait des solutions à 1 p. 100, ou saturées, dans le cas des alcaloïdes peu solubles, et elles ont été traitées par l'acide picrique sur la lamelle porte-objet, puis examinées au microscope, avec divers grossissements (obj. 3., oc. 5 de Leitz ; tirage 160 mm.). C'est à peu de chose près le mode opératoire de M. Popoff.

Dans ces conditions, voici ce que nous avons obtenu :

Strychnine. — Précipité se formant rapidement ; amorphe, au début ; puis il se forme, au sein de la goutte, de grands cristaux (de 70 à 170 μ) très fins, en forme de grandes virgules ou parenthèses ; il y a des amas de belles arborescences, rappelant les feuilles de quelques fougères particulières ; sur les bords de la goutte, de gros cristaux, sans forme bien définie.

Tel a été, pour nous, le résultat d'une série d'essais.

M. Popoff avait obtenu des cristaux sous forme de tables rhomboïdales.

Nos résultats sont donc entièrement discordants.

Cocaïne. — Au début, précipité amorphe ; au bout d'une heure, il se forme, en certains points, sur le bord de la goutte, des amas de grandes aiguilles prismatiques, enchevêtrées.

M. Popoff avait obtenu des aiguilles assez épaisses, en forme de houppes de plumeaux, ou comme les rayons d'un éventail.

Brucine. — Au début, un précipité amorphe, donnant, à la longue, une quantité de fines aiguilles, sur lesquelles reposent un ou deux rhombes.

M. Popoff avait obtenu des prismes courts et épais, de forme

assez caractéristique, d'un jaune plus foncé que les autres picrates.

Atropine. — Précipité amorphe, au début ; puis, à la longue, il se forme de gros cristaux, mesurant 140 à 200 μ (obj. 3., oc. 2 de Leitz).

Ces cristaux n'ont aucune forme bien définie ; ils semblent résulter d'un assemblage, en couches concentriques, de cristaux lamellaires.

M. Popoff avait obtenu de minces tables carrées, ou plus souvent rectangulaires, de dimensions très variées.

Codéine. — Au début, précipité très ténu, en petits globules ; puis, il se forme de grandes aiguilles prismatiques, analogues à celles données par la brucine. Il y a quelques gros cristaux. Il arrive, au bout d'un certain temps, que les aiguilles se groupent en certains endroits, en donnant des houppes, au bout de fines aiguilles qui forment comme le squelette de la cristallisation. Le tout ressemble fort aux branches de certaines conifères.

M. Popoff avait obtenu de minces aiguilles disposées en houppes ou en éventail, forme un peu analogue à celle que donne la cocaïne ; mais les aiguilles étaient plus minces.

Morphine. — Précipité amorphe, cristallisant très difficilement, en donnant des cristaux réunis deux par deux, comme des haltères.

M. Popoff avait obtenu des tablettes allongées, quelquefois dentelées à leur extrémité, disposées autour d'un point central ; le milieu de l'amas de cristaux est souvent amorphe.

Quinine.— Précipité floconneux, au début ; puis il se forme, sur les bords de la goutte, des cristallisations sous forme de longues aiguilles groupées en gerbes ; ces aiguilles mesurent 200 à 310 μ.

Pour M. Popoff, le picrate de quinine n'est pas cristallisé.

Il suffit de comparer nos résultats à ceux donnés par M. Popoff, et que nous avons brièvement rappelés, pour voir qu'il existe une divergence complète.

Le seul picrate qui nous ait paru quelque peu caractéristique est le picrate de strychnine. Pour les autres, contrairement aux assertions de M. Popoff, les cristallisations se font difficilement, n'ont rien de caractéristique, et sont à peu près impossibles à caractériser avec certitude.

Ajoutons à ces causes d'erreur celles résultant de l'acide picrique lui-même employé comme réactif, et ensuite, dans les recherches toxicologiques, que ces réactions devraient aider dans l'esprit de M. Popoff, la formation de picrates cristallisés, fournis par les bases organiques, les ptomaïnes.

Nous croyons donc devoir conclure que l'acide picrique, réactif général des alcaloïdes, n'a pas la valeur que M. Popoff a cherché à lui attribuer, comme réactif micro-chimique, et qu'on ne saurait lui faire jouer un rôle qu'il est incapable de remplir.

Sauf le picrate de strychnine, pas un seul des alcaloïdes que nous avons étudiés ne donne, avec l'acide picrique, un assemblage de cristaux typique.

Que l'acide picrique permette de séparer les alcaloïdes en deux groupes, suivant qu'ils précipitent ou qu'ils ne précipitent pas, le fait n'est pas douteux ; point n'était besoin pour cela de l'intervention de la micro-chimie ; mais vouloir ensuite diviser les alcaloïdes précipitants en deux groupes, suivant qu'ils cristallisent ou ne cristallisent pas, nous paraît impossible.

(*Travail fait aux Laboratoires de recherches scientifiques de M. Jacquemin, à Malzéville*).

Analyse d'un vin hygiénique ou Trauben Wein

Par M. Ferdinand Jean

En Suisse, et depuis quelque temps en Allemagne, on fabrique des vins sans alcool, dits *hygiéniques*.

Cette boisson est constituée par un moût de vin non fermenté et stérilisé ; sa couleur est rouge-groseille pâle ; sa saveur, sucrée et aigrelette, rappelle le sirop de groseille étendu d'eau. L'échantillon que nous avons eu l'occasion d'examiner était de provenance suisse ; il a fourni les résultats suivants :

Densité	1,059	
Extrait sec à 100 degrés	153 gr. 28	par lit.
Tartre.	3 gr. 059	»
Acide tartrique libre	2 gr. 629	»
Sulfate de potasse	0 gr. 268	
Chlorure de sodium	0 gr. 157	
Matières pectiques et gommeuses . .	1 gr. 360	»
Sucre réducteur	127 gr. 500	»
Cendres (alcalines).	2 gr. 043	»
Acidité totale (exprimée en SO^4H^2). .	7 gr. 595	»
Acidité fixe » . . .	7 gr. 105	»
Acidité volatile (exprimée en acide acétique)	0 gr. 600	»

Par fermentation, ce moût aurait produit un vin à 7°5 d'alcool.

Sur l'emploi d'un produit nouveau dérivé de l'amidon dans les confitures et les crèmes,

Par M. Frehse.

L'industrie prépare, en partant de l'amidon, une foule de produits intermédiaires entre ce corps et le glucose, produits servant principalement pour les apprêts. Parmi ces corps, on peut citer : les amidons grillés, gommelines, leiogomme, britishgum, amidons solubles, tragantine, apparitine, gomme universelle, colletine, etc.

On a obtenu ainsi des produits présentant toutes les variations possibles de solubilité dans l'eau ; 1° corps solubles dans l'eau bouillante ; 2° corps en partie solubles dans l'eau froide ; 3° corps complètement solubles dans l'eau froide.

Un nouveau produit qu'on a lancé récemment, et dont on préconise l'emploi dans la confection des confitures et des crèmes, est constitué par de l'amidon, qui, par un traitement spécial, jouit de la propriété, tout en étant insoluble dans l'eau froide, de donner, par une ébullition de quelques minutes avec l'eau et après refroidissement, un empois transparent.

Cet amidon conserve absolument, même après cuisson, sa structure visible au microscope et sa propriété de bleuir par l'iode ; sa recherche dans les confitures ou les crèmes ne présente donc aucune difficulté.

L'empois obtenu avec cet amidon, servant de support, permet d'obtenir, avec addition de sucre et de parfums appropriés, soit des confitures, soit des crèmes instantanées.

Voici l'analyse d'un de ces mélanges, destiné à confectionner, par une ébullition de 5 minutes dans du lait, une crême à la vanille :

Eau	1,39	p. 100
Cendres	0,2	—
Matières solubles dans l'eau	89,50	—
Sucre	89,40	—
Amidon spécial de blé	8,5	—
Débris végétaux, vanilline	0,41	—

Ce mélange peut être considéré comme formé de :

Sucre	90	p. 100
Amidon spécial	9	—
Matière colorante, vanilline	1	—

D'après le prospectus, une boîte, soit 84 grammes, suffit pour solidifier 1/2 litre de lait.

L'empois formé contiendrait donc 1,5 p. 100 de cet amidon.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de faire connaître ce nouveau produit industriel aux chimistes qui s'occupent de l'analyse des matières alimentaires.

Transformation et blanchiment du pyrophosphate de magnésie pour la pesée à l'état de pyro-sulfo-phosphate de magnésie.

Par M. H. PELLET

Lorsqu'on calcine du phosphate ammoniaco-magnésien, on obtient toujours un produit qui est d'abord noir et qui reste gris, et ce n'est qu'après une calcination prolongée et à haute température qu'on obtient le pyrophosphate blanc.

Avec le mouffle ordinaire employé en sucrerie, on ne parvient pas à blanchir le pyrophosphate de magnésie.

On obtient un résultat au moyen de l'acide nitrique fumant ajouté à une ou plusieurs reprises. L'acide nitrique ordinaire donne déjà de moins bons résultats.

Nous avons cherché à brûler la matière organique par l'acide sulfurique. Nous avons reconnu de suite quc cet acide agit très énergiquement et qu'on obtient rapidement le résidu blanc.

Il suffit que la dose d'acide sulfurique soit assez grande pour bien dissoudre le pyrophosphate ; après évaporation de la plus grande partie de l'acide sulfurique en excès, le résidu se trouve parfaitement répandu sur toute la surface intérieure de la capsule ; une calcination au rouge suffit pour avoir le résidu absolument blanc.

L'addition d'acide sulfurique détermine une transformation du pyrophosphate de magnésie : un des équivalents de magnésie retient un équivalent d'acide sulfurique, de telle sorte qu'il se forme une substance que nous avons désignée sous le nom de *pyro-sulfo-phosphate de magnésie*.

Le coefficient pour passer du résidu à l'acide phosphorique ou à la magnésie, est donc différent : le facteur est 0,265 pour avoir la magnésie, et 0,470 pour obtenir l'acide phosphorique. Nous avons fait plusieurs essais à cet égard ; nous n'en rapporterons qu'un : nous avons pesé 0 gr. 1715 de pyrophosphate de magnésie ; après addition d'acide sulfurique, nous avons trouvé 0 gr. 2305 de pyro-sulfo-phosphate de magnésie ; le calcul indique 0 gr. 231.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche toxicologique du plomb. — M. G. MEILLÈRE (*Tribune médicale* du 24 avril 1901). — M. Meillère applique le procédé suivant à la recherche du plomb dans les organes des animaux intoxiqués par la céruse : on prend, dans une capsule de 2 litres, 200 gr. d'organes, qu'on divise en petits fragments et qu'on additionne de 50 cc. d'HCl ; on chauffe afin de dissoudre les tissus, et on évapore jusqu'à ce que le résidu ait pris une consistance pâteuse ; on ajoute alors 50 gr. d'AzO^3H pur et on évapore à siccité ; on ajoute une nouvelle dose d'AzO^3H additionnée de 5 gr. de nitrate d'ammoniaque et on évapore lentement ; on pousse le feu jusqu'à ce que la masse se transforme en un charbon poreux, facile à épuiser ; cette carbonisation ne pouvant être aisément terminée dans une grande capsule, on transvase la masse dans une capsule de 100 cc., et on rince la grande capsule avec un peu d'AzO^3H, qu'on verse sur le charbon dans la petite capsule ; on évapore ; on laisse refroidir ; on ajoute 20 cc. d'AzO^3H pur et froid ; après une demi-heure de macération, on épuise le charbon par un grand volume d'eau bouillante ; on évapore les liqueurs, qui contiennent les cendres de l'organe et les sels des métaux fixes (plomb, cuivre, fer, etc.) ; quant au mercure et à l'arsenic, ils ont été en partie éliminés par le traitement par HCl et on peut les rechercher dans les vapeurs de cet acide condensées par un artifice quelconque.

Une seule réaction permet de caractériser avec certitude le plomb dans un mélange salin : c'est le dépôt de l'oxyde puce sur l'anode d'un électrolyte, dépôt avec lequel on peut ensuite effectuer certaines réactions microchimiques. Mais il n'y a pas à songer à soumettre à l'électrolyse le résidu salin dissous dans AzO^3H au dixième, attendu que l'*oxyde puce ne se précipite pas en présence des phosphates* qui se trouvent nécessairement dans les cendres de l'organe. Cette curieuse propriété de l'acide phosphorique n'a pas encore été signalée, et c'est vraisemblablement pour l'avoir ignorée que certains chimistes sont arrivés à des résultats négatifs dans les analyses auxquelles ils ont soumis des organes de malades atteints de saturnisme.

Il faut donc séparer les métaux à l'état de sulfure, sans entraîner les phosphates. La précipitation, dans une liqueur acidulée par un acide minéral, aurait l'inconvénient de faire perdre, sinon la totalité, du moins la plus grande partie du sulfure de plomb, qui est soluble dans les acides minéraux dilués, surtout en présence de certains sels alcalino-terreux. La séparation en liqueur acétique ou tartrique donnerait un précipité souillé de

phosphates ; pour éviter ces écueils, on utilise la propriété que possèdent les phosphates terreux mono et bibasiques de se dissoudre dans le citrate d'ammoniaque ; on reprend donc le résidu salin par 2 gr. de ce dernier sel, dissous dans 10 cc. d'eau distillée ; le citrate d'ammoniaque présente, d'ailleurs, l'avantage de dissoudre le sulfate de plomb.

La précipitation par l'hydrogène sulfuré peut avoir lieu indifféremment en liqueur neutre, ammoniacale ou acétique, avec le concours de la chaleur, mais on a soin de clarifier auparavant la liqueur par centrifugation, afin de séparer les phosphates qui auraient échappé à l'action dissolvante du citrate d'ammoniaque; le liquide chaud est ensuite précipité par l'hydrogène sulfuré, abandonné à lui-même pendant deux heures au bain-marie à 75 degrés, puis centrifugé. Après un lavage sommaire, le précipité mixte est redissous à chaud avec quelques gouttes d'acide nitrique ; la solution est étendue à 20 cc. avec AzO^3H au dixième, puis électrolysée à la température de 60 degrés, avec un courant de 0,2 ampère au maximum, les électrodes étant constituées par de simples spirales de platine du diamètre de 1 millimètre. L'électrolyse a lieu dans le tube même où le sulfure a été précipité, centrifugé, puis redissous.

Il est indispensable de se conformer aux opérations ci-dessus indiquées, à savoir : 1° la succession des deux acides pour l'attaque ; 2° la carbonisation complète des matières organiques ; 3° la séparation du sulfure dans une liqueur ne contenant pas d'acide minéral libre ; 4° le degré d'acidité, la température et l'intensité du courant électrolytique.

L'oxyde puce, suffisamment caractéristique par lui-même, est transformé successivement en nitrate, en chlorure, puis en iodure, dont les cristaux peuvent être examinés au microscope et même photographiés.

Cette technique a permis à M. Meillère de retrouver le plomb dans l'eau de Seltz, dans certaines eaux minérales et dans les organes de malades morts des suites éloignées du saturnisme.

Titrage des solutions d'hyposulfite de soude. — M. PERRIN (*Moniteur scientifique* d'avril 1901). — L'établissement du titre d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, en partant d'un poids déterminé d'iode pur, est une opération peu commode ; il est plus pratique de faire le titrage au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique ou d'un autre acide. On sait que la plupart des acides réagissent sur un mélange d'iodure et d'iodate de potassium suivant la formule suivante :

$$5\ KI + IO^3K + 3\ SO^4H^2 = 3\ SO^4K^2 + 3\ H^2O + I^6$$

d'où 49 gr. d'acide sulfurique correspondent à 127 gr. d'iode.

Mode opératoire. — Supposons qu'on veuille faire une solution d'hyposulfite de soude N/20 ; on met, dans un flacon de 250 cc. environ, bouché à l'émeri, à peu près 2 gr. d'iodure de postassium rigoureusement neutralisé, 50 cc. d'eau distillée et une pincée d'iodate de potasse pur ; on ajoute ensuite 10 cc. d'une solution de SO^4H^2 N/10 bien exacte ; après quelques instants, on fait tomber goutte à goutte la solution d'hyposulfite à titrer, jusqu'à ce que tout l'iode soit transformé, ce qu'on constate par la disparition de la teinte jaune ou en s'aidant de l'empois d'amidon. Dans le cas où l'on a employé 10 cc. d'acide N/10, on doit verser 20 cc. d'hyposulfite pour que celle-ci soit N/20.

La seule condition à remplir est de n'employer que de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite rigoureusement neutres, et la méthode semble inapplicable dans les cas où l'on a besoin, par exemple, d'une solution alcaline d'hyposulfite destinée à se conserver assez longtemps.

Il suffit, pour tourner la difficulté, après avoir déterminé, sur la solution d'hyposulfite maintenue neutre, la quantité de liquide à ajouter pour amener celle-ci au titre voulu, de n'ajouter que la différence du volume de la solution alcaline à employer à celui donné par le calcul.

Supposons qu'après un essai préliminaire, effectué sur la solution encore neutre d'hyposulfite, on ait calculé qu'il fallait ajouter 150 cc. pour avoir une solution N/10 ; si, d'autre part, celle-ci doit renfermer, une fois ajustée, 20 cc. d'une solution alcaline, on ne met que 130 cc. d'eau distillée, et l'on calcule, au besoin, le nombre de cc. et de dixième de cc. qu'on doit employer pour 10 cc. de SO^4H^2 N/10, en opérant sur la solution ainsi étendue. Si le chiffre ainsi déterminé est obtenu, il ne reste plus qu'à ajouter la solution alcaline.

Propriétés et titrage des persulfates alcalins. — M. MOREAU. (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de mars 1901). — Le persulfate de potasse a été préparé pratiquement, pour la première fois, en 1891, par Marshall, en électrolysant une solution saturée de bisulfate de potasse. On a préparé un certain nombre de persulfates (de soude, d'ammoniaque, de lithine, de magnésie, de baryte, de plomb, de quinine, de cocaïne, de spartéine, de salipyrine, de pyridine, de picoline, de quinoléine, très solubles dans l'eau, sauf celui de quinine). Le persulfate de potasse est peu soluble (1.8 p. 100 à 0 degré ; le persulfate de soude l'est davantage (54 p. 100), ainsi que celui d'ammoniaque (58 p. 100).

Les persulfates alcalins ont pour formule $S^2O^8M^2$. Ce sont des oxydants ; ils mettent en liberté le chlore, le brome et l'iode ; ils oxydent les sels ferreux, les manganates, etc. ; ils se distinguent

des sulfates en ce qu'ils ne donnent pas de précipité avec le chlorure de baryum, à moins qu'ils n'aient subi un commencement d'altération.

D'après M. Hugounenq, ils oxydent aussi l'acide urique.

Le persulfate d'ammoniaque colore en bleu la teinture de gayac en solution alcaline ; avec les sels de cobalt et de nickel, et après addition de potasse, il donne à froid un précipité noir ou une coloration noire ; il dissout l'hydrate de cuivre et l'hydrate ferrique ; en solution alcaline, il donne, avec le naphtol α, une coloration noire violacée, et, avec le naphtol β, une coloration jaunâtre ; mêlé au permanganate de potasse, en milieu acidifié par l'acide sulfurique, il devient un oxydant énergique, et l'oxydation produite est accompagnée d'un dégagement gazeux, avec odeur d'ozone et coloration du papier ioduré amidonné.

Les persulfates se conservent bien à l'état sec, mais, en présence de l'humidité, ils se décomposent pour donner de l'oxygène et un bisulfate, avec formation d'ozone.

Ils agissent comme stimulants de la nutrition et de l'appétit ; ils sont peu toxiques (80 centig. par kilogr. chez le chien) ; ils sont doués de propriétés antiseptiques et arrêtent le développement de la plupart des microbes pathogènes.

Le persulfate de soude est le sel le plus ordinairement employé en thérapeutique, ainsi que celui d'ammoniaque ; d'après M. Albert Robin, la dose à administrer est de 20 centigr. par jour, à prendre en deux fois avant les repas ; on le prescrit en solution à 2 gr. p. 300 d'eau distillée, et chaque cuillerée à soupe de cette solution contient 0 gr. 10 de persulfate. Cette solution aqueuse conserve pendant un certain temps ses propriétés. Chez certains malades, la dose de 0 gr. 10 par repas ci-dessus indiquée, que M. Robin considère comme la dose *optima*, occasionne une sensation douloureuse de faim, et on est obligé de la réduire de moitié.

Titrage. — Étant donné que les persulfates doivent leurs vertus thérapeutiques à leurs propriétés oxydantes, il peut y avoir intérêt à s'assurer qu'ils n'ont pas subi d'altération ayant contribué à diminuer ces propriétés.

Pour en faire le titrage, on pourrait recourir à la méthode proposée par MM. Leblanc et Eckardt, qui font agir sur le persulfate un excès de sulfate ferreux, et qui titrent ensuite par le permanganate de potasse le sel ferreux non transformé ; mais ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi de deux solutions titrées altérables.

M. Moreau préfère l'un ou l'autre des deux procédés suivants :

1° Le premier de ces procédés est basé sur la propriété que possèdent les persulfates de mettre en liberté l'iode des iodures ; on dose ensuite l'iode libre au moyen de l'hyposulfite de soude.

On prend 40 cc. d'eau distillée, à laquelle on ajoute 2 cc. de

SO^4H^2 ; on agite et on fait dissoudre dans le mélange 5 gr. d'iodure de potassium et on complète 50 cc. ; on verse cette solution dans un verre à expérience, et on ajoute 0 gr. 25 du persulfate à titrer ; on agite, et on abandonne à la température du laboratoire pendant une demi-heure ; on prélève 10 cc. d'abord de ce liquide, puis 40 cc., dans lesquels on dose l'iode par la solution décinormale d'hyposulfite de soude et l'empois d'amidon. Chaque cc. de solution d'hyposulfite représente 0 gr. 0135 de persulfate de potasse, 0 gr. 0119 de persulfate de soude et 0 gr. 0114 de persulfate d'ammoniaque.

Rupp, qui a proposé de doser les persulfates par l'iodure de potassium, prétend que la réaction n'est complète qu'au bout de deux heures ; or, M. Moreau a constaté que, si l'on opère avec un grand excès d'iodure de potassium (5 gr. pour 0 gr. 25 de persulfate), la réaction est complète au bout d'une demi-heure, quelle que soit la température à laquelle a lieu l'opération.

2° Le deuxième procédé repose sur la propriété que possède l'acide arsénieux de s'oxyder facilement en solution alcaline en présence de l'iodure de potassium.

On prend 50 cc. de solution décinormale d'arsénite de soude, dans lesquels on dissout 2 gr. d'iodure de potassium, 2 gr. environ de bicarbonate de potasse ; on ajoute 0 gr. 25 du persulfate à titrer ; on agite et on porte à l'ébullition pendant cinq minutes ; après refroidissement, on complète 50 cc. ; on prélève 10 cc. d'abord, puis 40 cc., qu'on titre avec la solution décinormale d'iode et l'empois d'amidon. Le chiffre total obtenu, retranché de 50, donne le nombre de cc. de solution arsénicale oxydée ; or, chaque cc. de cette solution représente les mêmes proportions de persulfate que la solution décinormale d'hyposulfite de soude employée dans le premier procédé.

Dosage de l'azote nitrique dans les eaux par le chlorure stanneux. — M. HENRIET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 22 avril 1901). — MM. Divers et Tamen-Haga ont montré qu'une solution acide de chlorure stanneux en excès transforme l'acide azotique en hydroxylamine, pourvu que la réaction ait lieu en présence d'une quantité d'eau assez considérable pour que les acides chlorhydrique et azotique ne puissent pas réagir l'un sur l'autre.

M. Henriet a étudié cette réaction et constaté qu'à l'ébullition, tout l'azote est transformé en hydroxylamine, d'après la formule :

$$3SnCl^2 + AzO^3K + 8HCl =$$
$$3SnCl^4 + AzH^2OHHCl + KCl + 2H^2O$$

On dose ensuite le chlorure stanneux en excès au moyen de l'iode, la réaction se produisant d'après la formule suivante :

$$SnCl^2 + 2I + 4HCl = SnCl^4 + 2IH.$$

De ces équations, il résulte que 6 atomes d'iode correspondent à 1 atome d'azote.

M. Henriet se sert des liqueurs suivantes :

1° *Chlorure stanneux.* — Dissoudre 14 gr. d'étain dans l'acide chlorhydrique pur, en quantité suffisante pour faire 1 litre ; le flacon dans lequel est renfermée cette solution est fermé par un bouchon à deux trous, dans l'un desquels passe un tube en communication avec un appareil producteur d'acide carbonique ; dans l'autre trou, est placé un siphon plongeant au fond du flacon et réuni, par un caoutchouc muni d'une pince à vis, au tube abducteur d'une pipette de 10 cc. à deux traits ; la partie supérieure de cette pipette communique avec l'appareil à acide carbonique, et sa partie inférieure porte un caoutchouc terminé par un tube effilé et une pince de Mohr. Le chlorure stanneux se trouve donc à l'abri de l'air. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Avant chaque prélèvement, on agite le flacon et on rejette la portion de liquide qui remplit la pipette.

2° *Solution d'iode.* — Dissoudre 8 à 9 gr. d'iode dans l'eau avec 20 gr. d'iodure de potassium et faire 1 litre ; titrer l'iode à l'hyposulfite de soude ou à l'aide d'une solution connue de nitrate de potasse, en opérant comme il est dit plus loin. Si x est le poids de l'iode contenu dans 1 cc. de solution, la valeur en azote a de ce cc. est : $a = \frac{14 \times x}{762}$.

Mode opératoire. — On prend, dans un ballon de 125 cc., 50 cc. de l'eau à analyser, qu'on évapore à siccité au bain de sable à 110 degrés ; après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'HCl pur et 10 cc. de solution de chlorure stanneux ; on ferme le ballon avec un bouchon de caoutchouc percé d'un trou traversé par un tube de verre de 10 centimètres de longueur, auquel est fixé un tube de caoutchouc de même longueur ; on place le ballon sous une hotte et on fait bouillir pendant 10 minutes ; on opère parallèlement avec un ballon ne contenant pas de nitrate, dont le but est de fournir une lecture repère.

L'ébullition terminée, on pince le tube de caoutchouc avec le doigt, pour éviter la rentrée de l'air, et on adapte ce tube sur un appareil producteur d'acide carbonique. On procède de même pour le ballon repère.

On ajoute ensuite, dans les deux ballons, 10 cc. d'eau distillée, puis quelques gouttes d'empois d'amidon ; on verse ensuite, avec une burette graduée, la solution d'iode, jusqu'à coloration bleue persistante.

Soit n le nombre de cc. de solution d'iode exigée par le ballon repère, et n' celui qu'exige le ballon contenant l'eau à analyser ; le nombre de milligr. d'azote x sera, pour 1 litre d'eau :

$$x = \frac{(n - n') \times a \times 100}{50}$$

Voici quelques résultats obtenus avec des liqueurs titrées de nitrate de potasse, résultats rapportés au litre :

	Azote calculé.	Azote trouvé.	Ecarts.
	—	—	—
A. . . .	2 milligr. 8	2 milligr. 7	0 milligr. 1
B. . . .	14 — 0	13 — 9	0 — 1
C. . . .	28 — 0	27 — 7	0 — 3
D. . . .	56 — 0	55 — 1	0 — 9
E. . . .	84 — 0	82 — 5	1 — 5

Les écarts sont dus à des pertes d'AzO^3H qui se produisent lorsqu'on ajoute l'acide chlorhydrique, et le tableau ci-dessus montre que la perte est d'autant plus considérable que l'eau contient plus de nitrate. Il y a donc avantage à ce que la prise d'essai ne contienne pas plus de 1 milligr. 5 d'azote environ.

Les matières organiques n'influencent pas l'exactitude des résultats ; ceux-ci ne peuvent être faussés que si l'eau renferme des sels de fer ; dans ce cas, il faut prendre la précaution d'éliminer ces sels par l'ammoniaque avant l'évaporation de l'eau.

Le procédé au chlorure stanneux donne des résultats comparables à ceux qu'on obtient avec le procédé Schlœsing.

Moyen de différencier le sang de l'homme du sang des animaux. — M. Bordet a montré, en 1898 et en 1899, que, si l'on injecte à un animal, à un lapin par exemple, du sang défibriné d'un animal différent, comme le bœuf, le sérum de lapin qui a reçu l'injection acquiert la propriété d'agglutiner et de dissoudre les hématies du sang de bœuf.

MM. Wassermann et Schütze ont appliqué cette propriété à la différenciation du sang de l'homme et des animaux, dans les taches de sang. La technique à suivre est la suivante : on injecte sous la peau d'un cobaye ou d'un lapin 10 cc. de sérum de sang humain ; on renouvelle cette injection 5 fois, en observant un intervalle de deux jours entre chaque injection ; six jours après la sixième injection, l'animal est saigné, et son sérum sert à l'examen de la tache de sang. A cet effet, on dissout cette tache dans le sérum artificiel ; on obtient une solution, dont on prend 3 ou 4 cc., auxquels on ajoute 0 cc. 5 de sérum de cobaye ou de lapin préparé comme il a été dit ci-dessus.

On prend, dans un autre tube, 3 à 4 cc. du liquide contenant en solution le sang de la tache à examiner, et on additionne ce liquide de 0 cc. 5 de sérum de lapin ou de cobaye n'ayant subi aucun traitement.

Dans un troisième tube, on introduit 4 à 5 cc. de sang dilué, provenant d'un mouton ou d'un porc, et on additionne ce sang dilué de sérum du lapin ou du cobaye ayant reçu les injections dont nous avons parlé.

Si, au bout d'une heure, le contenu du premier tube devient d'abord trouble. puis se précipite, tandis que les deux autres restent limpides, on peut conclure péremptoirement que la tache examinée est une tache de sang humain, à moins qu'on n'ait quelques raisons de croire que le sang peut provenir d'un singe, le sang de cet animal se comportant comme celui de l'homme.

Dans une communication faite à la Société de médecine légale, dans sa séance du 15 avril 1901, M. Ogier a annoncé qu'il avait, en collaboration avec M. Herscher, expérimenté la méthode de MM. Wassermann et Schütze et que leurs expériences leur avaient démontré que cette méthode permet réellement de différencier le sang de l'homme de celui des animaux.

Dosage des sucres réducteurs du sang. — MM. MEILLÈRE et CHAPELLE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 mars 1901). — Pour se procurer le sang destiné à l'analyse. on peut recourir à la saignée ou à la ponction d'une veine avec la seringue de Roux ; il est plus simple de recourir aux ventouses scarifiées, qui permettent de recueillir facilement 20 à 30 cc. de sang. Le sang (sérum et caillot) est mesuré dans une éprouvette graduée.

Il importe de détruire, par la chaleur, le plus rapidement possible, les ferments susceptibles d'hydroliser les sucres réducteurs ; aussi, doit-on porter immédiatement le sang à l'ébullition dans une capsule de porcelaine ; lorsque les caillots ont subi une coction suffisante, on les sépare du liquide et on les triture au mortier ; on remet le liquide avec les caillots divisés, et on ajoute 1 cc. d'acide acétique, 5 cc. de solution saturée d'acétate de zinc (environ 2 gr. de ce sel) et 10 gr. de sulfate de soude ; on porte de nouveau à l'ébullition ; puis on extrait le liquide soit par centrifugation, soit, de préférence,au moyen d'une petite presse ; on reprend le marc, à trois reprises, par coction, avec 15 cc. d'eau distillée, et on exprime chaque fois ; on doit obtenir ainsi 70 cc. de liquide désalbuminé.

On peut alors ou bien répartir ce liquide dans deux tubes d'une centrifugeuse et le centrifuger jusqu'à clarification, ou bien le filtrer sur un filtre sec. Si le liquide ne s'éclaircissait pas ou conservait une teinte rosée, on achèverait de le clarifier en le portant à l'ébullition et en l'alcalinisant légèrement ; il se forme alors un précipité d'oxyde ou de carbonate de zinc, qui clarifie complètement le liquide.

Si, pour une raison quelconque, on ne pouvait procéder immédiatement aux opérations ayant pour but de doser les matières réductrices contenues dans le liquide, on préserverait celui-ci de toute altération en l'additionnant d'une trace de sulfate de cuivre.

Le liquide centrifugé ou filtré est réparti également dans deux tubes d'une centrifugeuse, d'une contenance totale de 50 cc., mis au bain-marie dans des cylindres métalliques qui assurent leur stabilité ; on ajoute dans chaque tube 2 gr. 50 du mélange suivant :

Acide tartrique pulvérisé.	100 gr.
Sulfate de cuivre pulvérisé . . .	70 —

Après dissolution du sulfate de cuivre, et sans se préoccuper du précipité blanchâtre de tartrate de cuivre qui s'est formé, on ajoute dans le liquide chaud 8 cc. d'une solution de potasse pure contenant 100 gr. d'hydrate de potasse pour 100 cc. Le liquide s'éclaircit immédiatement.

Le bain doit être à ce moment en pleine ébullition ; on compte, à partir de l'alcalinisation, quinze minutes si le bain est à 100 degrés, 10 minutes seulement s'il est à 105 (bain de glycérine ou de chlorure de calcium) ; on centrifuge alors la liqueur réduite, on décante ; on égoutte ; on lave par centrifugation et décantation, d'abord à l'eau bouillante, puis à l'alcool ; on sèche à 120 degrés le précipité d'oxydule de cuivre et on le pèse.

La pesée de l'oxydule de cuivre donne d'excellents résultats, ainsi qu'on peut s'en convaincre en effectuant la réduction, dans le tube même, au moyen de l'hydrogène ou du gaz d'éclairage. On peut également peser le cuivre à l'état d'oxyde noir ou employer une des nombreuses méthodes de dosage volumétrique du cuivre.

Dans quelques-uns de leurs essais, MM. Meillère et Chapelle ont contrôlé leurs résultats au moyen d'une méthode basée sur l'action réductrice qu'exerce l'acide molybdique sur l'oxydule de cuivre ; le bleu de molybdène formé est évalué par le permanganate de potasse. 10 centigr. d'oxydule exigent 8 cc. 4 de solution de permanganate au 200me.

Cette coloration bleue, qui permet de déceler nettement un précipité d'oxydule à peine visible au microscope, pourrait servir à l'évaluation colorimétrique de petites quantités de glucose ; l'oxydule produit par 10 centigr. de sucre donne, par réaction sur les molybdates, une teinte encore appréciable sous une épaisseur de 3 à 5 centimètres, après dilution dans 1 hectolitre d'eau.

Le résultat obtenu doit être formulé ainsi : *pouvoir réducteur du sang vis-à-vis de la liqueur de Fehling, calculé en glucose ;* on sait, en effet, que le sang peut contenir plusieurs substances réductrices, dont quelques-unes donnent, après hydrolyse, un poids de cuivre supérieur à celui qu'on obtenait primitivement (saccharose, lactose, glycogène, maltose). On peut, après avoir dosé le sucre total, détruire par la levure de bière les sucres fermentescibles et doser ensuite les substances non attaquées par le ferment.

MM. Meillère et Chapelle conseillent d'établir à nouveau le coefficient par lequel on doit multiplier le poids d'oxydule, chaque fois qu'une modification est introduite dans la série des manipulations (température du bain, volume sous lequel s'opère la réduction, proportion relative de sucre dosé), et aussi chaque fois qu'on fait usage d'une nouvelle potasse.

Il faut surtout opérer la réduction de contrôle sur une quantité de sucre sensiblement voisine de celle que renferme le sang.

Il est important de ne pas préparer à l'avance la liqueur de Fehling, d'abord parce que la dilution des liqueurs nécessite l'emploi d'un plus grand nombre de tubes, ensuite parce que les liqueurs cupro-alcalines se réduisent d'elles-mêmes.

MM. Meillère et Chapelle ont fait aussi des essais avec la liqueur au carbonate de cuivre (liqueur d'Ost), qui fournit un poids plus élevé d'oxydule, qui dépose mieux, qui corrode moins le verre et qui n'attaque pas sensiblement les substances telles que le saccharose, qui ne sont pas réductrices par elles-mêmes.

L'emploi de la liqueur carbonatée exige la séparation préalable de la chaux par le fluorure de sodium ou par l'oxalate de soude ; sans cette précaution, un précipité de carbonate de chaux souillerait l'oxydule. Il faut aussi supprimer l'emploi de l'acétate de zinc.

Pour obtenir une liqueur d'Ost extemporanée, on fait dissoudre, dans chaque tube contenant la moitié du liquide d'épuisement, une dose de 10 gr. du mélange suivant :

Carbonate de potasse. . . .	250 gr.
Bicarbonate de potasse . . .	100 —
Sulfate de cuivre	25 —

Quel que soit le réactif employé, il convient de faire un essai à blanc, pour évaluer le coefficient de réduction spontanée en l'absence du sucre.

Les multiplicateurs employés pour le glucose, dans la série des essais faits par MM. Meillère et Chapelle ont été : 0,388 pour la liqueur au tartrate de cuivre, et 0,348 pour la liqueur d'Ost.

Pluie de sang observée à Palerme. — M. St. MEUNIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 9 avril 1901). — Dans la nuit du 9 au 10 mars, un phénomène météorologique a jeté la consternation en Sicile, aux environs de Naples et en Tunisie : un nuage rouge envahit le ciel et les gouttes qui tombèrent ressemblaient à du sang coagulé ; le sol, les toits des maisons, les feuilles des arbres prirent une teinte rouge.

M. Stanislas Meunier a eu l'occasion d'examiner la substance qui avait constitué cette pluie extraordinaire (*pluie de sang*), et il a constaté que cette substance était formée par une poudre dont la couleur rappelait celle du protochlorure de manganèse

anhydre. Cette poudre était fine, mais elle n'était pas douce au toucher et elle rayait le verre. Elle était imprégnée d'air, qui adhérait très fortement à ses grains ; chauffée à sec dans un tube de verre, elle acquérait une telle mobilité qu'elle prenait l'apparence d'un liquide, conservant sa surface horizontale, quelle que fût l'inclinaison du tube ; chauffée dans un tube au voisinage du rouge, elle prenait une couleur gris foncé, presque noire.

Après avoir fait bouillir cette poudre avec de l'eau, le liquide filtré précipitait abondamment par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum ; elle contenait donc des chlorures et des sulfates. Avec HCl, la poudre faisait effervescence et abandonnait au liquide de la chaux et un peu de magnésie ; le résidu de cette attaque se scindait, par le lavage, en une matière d'aspect argileux et en grains sableux ; sous l'action de HCl à chaud, la matière argileuse se décomposait, et on y constatait, outre l'alumine, la présence de beaucoup d'oxyde de fer. Les grains sableux étaient surtout quartzeux, mais on y voyait aussi des paillettes micacées et des grains de diverses natures.

En résumé, la poudre en question contenait :

Eau.	5,20	pour 100
Matière organique . . .	3,17	—
Sable	59,14	—
Carbonate de chaux. . .	23,91	—
Argile (par différence). .	8,58	—

On distinguait, au microscope, des grains de quartz, des cristaux transparents cubiques (sel marin) ou à contours rhombiques (gypse ?), des grains noirs et opaques qui étaient peut-être de nature charbonneuse, un grand nombre de corpuscules organisés, consistant surtout en restes de diatomées et des fibres végétales parfois assez longues (1).

Ces divers caractères sont ceux des pluies de sang antérieurement décrites et ces pluies sont vraisemblablement constituées par des matériaux arrachés, par les remous atmosphériques, au sol du Sahara.

Dosage de la nicotine dans les tabacs et les extraits aqueux de tabac. — M. J. FOTH (*Revue internationale des falsifications* de janvier-février 1901). — Lorsqu'il s'agit de doser la nicotine dans le tabac, l'auteur fait sécher les feuilles, puis il les réduit en poudre ; il prend 6 gr. de cette poudre, qu'il place dans une capsule de porcelaine avec 10 cc. de lessive de soude

(1) Nos lecteurs constateront la concordance des chiffres donnés par M. Meunier avec ceux qu'ont trouvés MM. Ferdinand Jean et Bruhat (voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 161).

diluée (à 20 p. 100) ; il malaxe ; puis il ajoute assez de plâtre pour amener la masse à l'état de poudre ; il introduit cette poudre dans un tube de verre de 25 cm. de hauteur sur 5 cm. de diamètre, bouché avec un bouchon de liège ; il verse dans le tube 100 cc. d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; il bouche et laisse en repos pendant une heure environ, en agitant de temps en temps ; il prélève ensuite 25 cc. de liquide éthéré, qu'il introduit dans un ballon ; il ajoute 40 à 50 cc. d'eau distillée, une goutte d'iodéosine et un excès de SO^4H^2 décinormal ; il dose ensuite, à l'aide de la soude décinormale, la quantité d'acide libre.

Pour l'essai des extraits aqueux de tabac, l'auteur opère sur 10 gr., qu'il traite de la même façon que les feuilles.

L'auteur a vérifié l'exactitude de sa méthode en opérant sur la nicotine pure, qu'il a soumise aux mèmes opérations.

Dosage des acides volatils dans le beurre et les graisses. — M. A. REYCHLER (*Bull. Soc. chim.* du 20 janvier 1901, p. 142). — Dans la détermination de l'indice de Reichert, le traitement de 5 gr. de matière grasse donne 110 cc. d'un distillatum aqueux, constituant une solution des acides gras volatils. L'opération se termine en filtrant ce liquide et titrant 100 cc. de filtratum par la potasse décinormale, jusqu'à neutralisation des acides gras dissous. Cet indice est en rapport avec le nombre de molécules des acides *volatils et solubles* qui se trouvent dans la quantité de graisse mise en expérience.

Etant donnée la richesse en acides volatils insolubles de certaines graisses, notamment du beurre de coco, l'auteur a pensé qu'il serait intéressant de déterminer, à côté de la caractéristique Reichert, *un indice se rapportant à la totalité des acides volatils.* Dans ce but, il suffit de transvaser dans une fiole conique les 110 cc. de distillatum provenant du traitement de 5 gr. de matière grasse, et de laver le ballon avec 50 cc. d'alcool, qu'on réunit au liquide distillé. Les goutelettes huileuses surnageantes se dissolvent et le titrage acidimétrique est très facile.

En établissant le rapport entre les acides volatils solubles et les acides volatils totaux, on remarque qu'il varie avec les différentes graisses. Pour le beurre, il est de 0,90, c'est-à-dire que, sur 100 parties d'acides gras volatils, il y en a 90 de solubles dans l'eau. Pour le beurre de coco, ce rapport et de 0,32 ; pour l'oléomargarine et le neutral-lard, il prend une valeur intermédiaire.

Il serait intéressant d'examiner plus attentivement ces observations en y faisant entrer en ligne de compte certaines matières telles que les huiles de sésame et de coton, et de vérifier ainsi l'utilité pratique de cet indice des acides volatils totaux.

G. S.

Nouveau moyen de distinguer les deux naphtols. — M. E. VINCENT (*Bulletin n° 19* (1900) *de Société syndicale des pharmaciens de la Côte-d'Or).* — L'acide iodique en solution peut servir à différencier les deux naphtols.

Avec le naphtol α, cette solution donne un précipité floconneux, blanc-jaunâtre, qui se colore rapidement en violet.

Avec le naphtol β, on obtient un précipité qui prend peu à peu une coloration rouge; après repos, le liquide est coloré en jaune, et le précipité est rouge-brun.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide phosphorique. — M. LEDOUX (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 125). — L'auteur étudie la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque et arrive à cette conclusion que la précipitation est complète et rapide, même en présence d'acide citrique, à condition que la solution renferme : 1° une quantité assez forte de nitrate d'ammoniaque; 2° l'acide phosphorique à l'état ortho, ce qu'on obtient par l'ébullition en présence de l'acide nitrique ; 3° une quantité assez forte de liqueur molybdique pour saturer l'acide citrique et l'acide phosphorique.

L'auteur propose le mode opératoire suivant :

2 gr. de superphosphate ou 4 gr. d'engrais composé sont traités à l'eau et au citrate par la méthode ordinaire, et le volume des solutions est amené à 250 cc. On prélève 50 cc. de chaque solution et on les mélange. Le phosphate précipité étant traité directement par le citrate, on en prélève une quantité correspondant à 2 gr. de matière. On ajoute 15 cc. d'AzO^3H (D= 1,4); on fait bouillir pendant 5 minutes et on ajoute, après refroidissement, 15 cc. d'ammoniaque de densité 0,92. La solution doit rester légèrement acide. On ajoute alors 100 cc. du réactif suivant : 150 gr. d'acide molybdique sont dissous dans 600 cc. d'ammoniaque de densité 0,96, et l'on verse la solution dans 1,070 cc. d'AO^3H (D= 1,22). Ce réactif se conserve très bien.

Après le réactif ajouté, on agite fortement pendant 30 minutes (les essais ont été faits avec un agitateur mécanique, la température ne dépassant pas 16 degrés).

On achève le dosage comme pour les scories et les phosphates : le précipité est d'une pureté absolue, et peut servir soit pour le titrage, soit pour la précipitation par la liqueur magnésienne après dissolution dans l'ammoniaque.

Cette méthode est applicable aux scories et aux engrais ; elle supprime la casse des verres, soustrait l'opérateur aux vapeurs acides et empêche toute précipitation d'acide molybdique.

L. L.

Dosage de la soude en présence du carbonate de soude. — MM. LUCION ET DE PAEPE (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 19). — Les auteurs ont suivi les méthodes suivantes :

a) 20 ou 25 cc. de la solution (10 si la lessive est très concentrée) sont additionnés de 50 cc. de chlorure de baryum à 10 p. 100 ; on filtre sur un filtre mouillé ; on lave à l'eau bouillante et on étend à environ 300 cc. ; puis on titre avec le méthylorange comme indicateur.

b) On opère comme ci-dessus, mais en employant la phénolphtaléine.

c) Les mêmes quantités de solution sont placées dans un ballon jaugé de 200 cc. et additionnés de 50 cc. de chlorure de baryum à 10 p. 100. On complète le volume et on laisse reposer pendant 2 heures. On décante alors avec une pipette 100 cc. de liquide limpide ; on étend à 150 cc. environ et on titre au méthylorange.

d) Les mêmes quantités de solution sont additionnées de 50 cc. de chlorure de baryum à 10 p. 100 ; on ajoute 250 cc. d'eau environ, et on titre en présence du précipité en se servant de la phénolphtaléine.

e) Méthode usitée dans les laboratoires anglais : on additionne 10 cc. de lessive de 100 cc. d'eau distillée environ ; on ajoute goutte à goutte de l'acide normal, en éprouvant le liquide de temps en temps par touches avec une solution de nitrate d'argent.

La solution de chlorure de baryum et l'eau distillée ont donné un terme de correction de 0,05 à ajouter au titre trouvé.

Les essais ont été faits avec des mélanges des solutions suivantes :

1° Une solution binormale de soude caustique, dont 20 cc. titraient exactement 20 cc. d'acide binormal avec le tournesol ;

2° Une solution de carbonate de soude chimiquement pur à 70 gr. par litre.

Les résultats ont montré que, seule, la méthode *c* (méthode de Lunge) est exacte dans tous les cas ; elle offre un virage très net, mais présente une légère complication de manipulation.

Avec la méthode *d*, le virage est peu net, lorsqu'il y a plus de 5 p. 100 de carbonate de soude ; cette méthode donne des chiffres trop forts de 0,25 p. 100 pour des teneurs de 1 à 2,5 p. 100 de carbonate de soude, des chiffres trop forts de 1 p. 100 pour une teneur de 5 p. 100 et des chiffres trop forts de 1,5 à 2 p. 100 pour des teneurs comprises entre 8 et 21 p. 100.

La méthode *e* semble exacte ; les résultats sont trop faibles dans les cas où il y a beaucoup de soude (de 1 à 1,5 p. 100) et trop forts dans les cas contraires.

Les méthodes *a* et *b* donnent des chiffres trop faibles de 1 à

1,5 p. 100 pour les liquides riches en soude; de 20 à 50 p. 100 pour les liquides pauvres en soude. L. L.

Dosage de petites quantités de carbonate de soude en présence du bicarbonate de soude. — MM. LUCION ET DE PAEPE (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 23). — Les auteurs ont essayé les méthodes suivantes :

A. — Titrage direct à la soude caustique, en opérant à la touche au nitrate d'argent, jusqu'à l'obtention d'une tache brun-noir.

B. — Titrage en retour à la phénolphtaléine, après addition d'un excès de soude caustique et d'une quantité suffisante de chlorure de baryum pur.

C. — On ajoute à la solution un excès de soude, une quantité suffisante de chlorure de baryum ; on filtre une partie aliquote et on titre en retour le filtratum en employant le méthylorange comme indicateur.

La méthode *A* donne des résultats trop faibles ; les auteurs en concluent que la réaction du carbonate de soude et de la soude sur le nitrate d'argent, n'est pas assez nette pour donner un virage précis ; il a lieu trop tôt et donne, par suite, une erreur de 1 p. 100.

Pour la méthode *B*, l'acide employé, attaquant le carbonate de baryum en suspension dans le liquide, donne un titre en retour trop fort par conséquent, trop faible en bicarbonate (5 p. 100).

La méthode *C* comporte également une cause d'erreur, le carbonate de baryte retenant plus de baryte caustique que ne le comporte le liquide dont il est imprégné, ce qui augmente le titre en bicarbonate (1, 4 p. 100). Les auteurs ont fait ces essais sur une solution de bicarbonate de soude pur, puis sur des mélanges de cette solution avec des quantités variables de carbonate de soude neutre. Là encore, aucune des méthodes n'a donné de résultats exacts, mais les résultats sont constants pour une même méthode, quelle que soit la quantité de carbonate neutre, et pour des teneurs variant de 0 à 9 p. 100.

Le résultat exact se trouve entre les résultats obtenus par les méthodes *B* et *C*. L. L.

Analyse du ferro-silicium. — MM. IBBOTSON et H. BREARLEY (*Chemical News*, 1901, p. 269). — *Carbone total*. — L'alliage pulvérisé est complètement incinéré dans l'oxygène et sans l'emploi d'aucun réactif oxydant, tel que le chromate de plomb.

Graphite. — 2 à 3 gr. de l'échantillon en poudre sont chauffés avec 70 ou 100 cc. d'AzO^3H ($D = 1,2$) à l'ébullition et on ajoute de temps en temps quelques cc. d'acide fluorhydrique. On peut employer sans inconvénient des récipients en verre ; le graphite, restant insoluble, est filtré sur un filtre d'amiante et lavé successivement avec de l'eau, de la soude caustique bouillante, de l'HCl dilué et enfin avec de l'eau ; on l'incinère ensuite dans l'oxygène.

Silicium. — La méthode de Hozg est la meilleure : 2 gr. de l'échantillon en poudre sont traités à l'ébullition avec 50 cc. d'HCl et 10 à 20 cc. d'AzO^3H. Ce traitement dure environ 55 minutes ; on ajoute au liquide 3 fois son volume d'eau ; on filtre la silice, on la lave avec HCl dilué ; on la calcine et on la pèse. On ajoute au résultat obtenu 0,1 p. 100, pour tenir compte de la solubilité de la silice.

Manganèse. — On emploie la méthode de Reddrop et Ramage : 1 gr. de l'alliage est dissous dans 30 cc. d'AzO^3H (D = 1,2), additionné de 1 ou 2 cc. d'acide fluorhydrique ; après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'eau et 2 gr. de bismuthate de sodium. La solution est filtrée sur l'amiante ; on ajoute une solution titrée d'eau oxygénée, puis on titre l'excès de celle-ci avec une solution de permanganate de potasse décinormale.

Phosphore. — On traite 2 gr. de l'alliage par 45 cc. d'AzO^3H (D = 1,2) et 25 à 30 gouttes d'acide fluorhydrique, et, quand la réaction est terminée, on ajoute encore 25 à 30 gouttes d'acide fluorhydrique ; la dissolution se complète à l'ébullition. On ajoute ensuite du permanganate de potasse, jusqu'à obtention d'un précipité permanent de bioxyde de manganèse ; la solution est rendue limpide par du sulfate ferreux. Le graphite est séparé et, après l'addition de 6 ou 7 cc. d'ammoniaque concentrée, le phosphore est précipité par le molybdate d'ammoniaque.

H. C.

Recherche qualitative du cobalt. — M. F. P. TREADWELL (*Zeits. f. anorg. Chemie,* 1901, p. 108). — L'auteur a repris la méthode indiquée en 1879 par Vogel, méthode dont le principe est le suivant :

Si, à une solution d'un sel de cobalt, on ajoute une solution concentrée de sulfocyanate d'ammonium, il se forme une coloration bleue qui vire au rouge par dilution.

Cette coloration bleue peut-être isolée par l'alcool amylique ou par un mélange à volumes égaux d'éther et d'alcool amylique. Le composé ainsi formé et qui donne naissance à cette coloration a été isolé par l'auteur sous forme de petites aiguilles bleues, qui, séchées sur le chlorure de calcium, présentent la composition suivante : $Co(CAzS)^4 (AzH^4)^2$.

C. F.

Titrage des alcalis en présence des hypochlorites, des chromates et des chlorates. — M. H. VON HUBER (*Zeits. fur Electrochemie*, 1901, p. 396). — Pour effectuer le titrage des alcalis, il faut, tout d'abord, réduire l'hypochlorite par le sulfite neutre ou l'hyposulfite de soude. Le chromate est ensuite precipité par le chlorure de baryum à l'état de chromate de baryte, et la solution est titrée par HCl normal, en prenant le

méthylorange comme indicateur. Si la solution contient de grandes quantités de chromate, on filtre le chromate de baryte précipité, et on effectue le titrage sur une partie aliquote de la solution. C. F.

Analyse du bleu de Prusse. — MM. E. J. PARRY et J. H. COSTE (*The Analyst*, 21, p. 225). — Les auteurs confirment le résultat des expériences de B. Dyer, qui recommande de doser l'azote dans les ferro et les ferricyanures par le procédé de Kjeldahl. Ils emploient le même procédé pour déterminer l'azote dans le bleu de Prusse. On doit aussi doser les cendres et y rechercher les alcalis, ainsi que l'alumine qu'on y rencontre presque toujours. En effet, on ajoute souvent de l'alun lors de la préparation du bleu de Prusse, pour rendre le précipité plus dense. Il faut également faire bouillir une quantité pesée de la couleur avec de la potasse aqueuse et peser l'oxyde de fer qui se sépare ainsi. La quantité de fer qui se trouve sous forme de ferrocyanogène, calculée d'après la teneur en azote, ne correspond pas toujours à la différence entre la teneur en fer total et en fer séparé par la potasse. La différence atteint parfois 2,7 p. 100. Les auteurs ne donnent pas d'explication de ce fait. Un bleu de Prusse marchand doit contenir au moins 20 p. 100 d'azote et 30 p. 100 de fer total dans la couleur séchée à 100 degrés. Les cendres doivent être complètement solubles dans HCl.

Recherche de l'eau oxygénée. — M. H. SIEMSSEN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1901, p. 193). — L'auteur recommande, à cet effet, l'emploi de l'iodure de cadmium. Dans un verre à expérience, on verse 2 cc. du liquide à examiner, et on y ajoute 2 cc. d'une solution d'iodure de cadmium au tiers ; si le liquide contient de l'eau oxygénée, il se sépare un précipité brun, constitué par de l'iode mis en liberté. C. F.

Sur l'absorption de l'azote. — M. W. HEMPEL (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1901. p. 19). — L'auteur absorbe par le phosphore l'oxygène d'un volume d'air déterminé et chauffe au four à combustion, en présence de substances absorbantes, le mélange restant d'azote et d'argon. Les tubes qu'il emploie sont peu fusibles. Après chaque opération, il détermine le volume du gaz restant.

Substances absorbantes		cc. d'azote absorbé au bout d'une heure
—		—
Magnésium	1 gr.	14,5
Lithium	1 gr.	73,5
Magnésium Oxyde de calcium	1 gr. 5 gr.	122

Substances absorbantes		cc. d'azote absorbé au bout d'une heure
Magnésium	1 gr.	50
Oxyde de calcium	3 gr.	
Magnésium	1 gr.	31,4
Oxyde de calcium	8 gr.	
Oxyde de calcium	5 gr.	0
Sodium	1 gr.	
Magnésium	1 gr.	326,2
Oxyde de calcium	5 gr.	
Sodium	0 gr. 25	
Magnésium	1 gr.	228
Oxyde de calcium	5 gr.	
Oxyde de lithium	0 gr. 11	

D'après ce qui précède. on voit que le mélange qui convient le mieux est celui qui renferme 1 gr. de magnésium finement divisé, 5 gr. d'oxyde de calcium en poudre grossière et 0 gr. 25 de sodium en morceaux de 1 à 2 millim. de section. Il faut que la chaux soit fraîchement calcinée. Le sodium n'a pas besoin d'être réparti uniformément dans toute la masse ; il suffit qu'il y en ait quelques morceaux dans le mélange.

J. W.

Destruction des matières organiques dans les expertises medico-légales. — M. A. CZAPSKI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, XXXIX, 6, p. 403). — Villiers recommande d'immerger les substances organiques dans HCl étendu. d'ajouter peu à peu AzO^3H et du chlorure manganique et de chauffer. D'après ce chimiste, la destruction de la matière organique par le procédé qu'il préconise est beaucoup plus rapide que par la méthode de Fresenius et Babo (HCl et chlorate de potasse).

C. Kippenberger (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs*) a fait un grand nombre d'essais en suivant les prescriptions de Villiers, mais il n'a pu réussir à détruire complètement les matières organiques, et il a dû ajouter une petite proportion de chlorate de potasse pour achever l'opération. D'autre part, Kippenberger a trouvé qu'en traitant la matière par HCl, si l'on ajoute une pincée de chlorure manganeux ou de peroxyde de manganèse, puis du chlorate de potasse, l'opération marche très bien. Quand l'attaque est terminée, on précipite, de la solution acide étendue, les métaux toxiques qui peuvent s'y rencontrer. On emploie, pour cela, un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, séparé du précipité, est évaporé à sec. On ajoute au résidu, étendu de très peu d'eau, une proportion équivalente de carbonate alcalin, puis on le mélange par petites portions à du nitrate de potasse fondu. Après refroidissement, on traite par l'eau, et, sans filtrer, on fait

passer un courant de CO^2 jusqu'à saturation ; puis on chasse l'excès de CO^2 par un courant d'air. Ensuite on filtre. Dans le liquide filtré, on recherche le chrome, la baryte et la strontiane (ces deux derniers corps se rencontrant à l'état de bicarbonates). On arrose le résidu resté sur le filtre avec HCl chaud et on lave avec de l'eau additionnée d'HCl. On évapore à sec et on reprend par l'eau. Il peut se précipiter dans ce cas du chromate de baryte ou de strontiane. Dans le liquide filtré, on précipite, à l'aide de l'ammoniaque, l'alumine, le fer, le manganèse et les phosphates alcalino-terreux. On filtre et on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité qui se forme peut être du sulfure de zinc ou du sulfure de manganèse ou un mélange des deux. On calcine ; on reprend par HCl ou SO^4H^2 et on fait bouillir avec de la potasse, pour précipiter le manganèse. On caractérise facilement le zinc dans le liquide filtré. Le résidu insoluble dans HCl peut être constitué par du sulfate de baryte ou de strontiane. On le fond avec 4 fois son poids de carbonate alcalin, puis on continue l'analyse par les procédés ordinaires. Il est nécessaire de vérifier la présence des sels de chaux.

J. W.

Recherche qualitative de faibles proportions d'iodoforme; recherche de traces d'alcool, d'aldéhyde ou d'acétone. — M. R. VAN MELCKEBEKE (*Bulletin de l'Association belge des chimistes* de janvier 1901). — Pour déceler de faibles proportions d'iodoforme, M. R. Van Melckebeke propose un procédé qui est une modification de celui de Stubenrauch, lequel consiste à décomposer l'iodoforme par l'hydrogène naissant et à former de l'iodure d'amidon avec l'iode mis en liberté. Le procédé de M. Van Melckebeke permet de reconnaître la présence de l'iodoforme en présence des iodures.

On prend 250 cc. de la solution à analyser ; on distille ; les premiers 20 ou 30 cc. qui passent à la distillation renferment la majeure partie de l'iodoforme ; on les acidule par l'acide acétique et on ajoute de la poudre de zinc ou d'aluminium ; on chauffe légèrement pour commencer la réaction, qu'on laisse se continuer à froid pendant quelques heures ; on porte à l'ébullition et on filtre ; le filtratum est additionné de quelques gouttes d'eau amidonnée et de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué ; on laisse ensuite couler contre les parois du tube 1 ou 2 gouttes d'une solution de nitrite alcalin au centième ; si la solution analysée renfermait de l'iodoforme, il se produit une coloration bleue plus ou moins intense. Si la coloration est faible ou ne se produit pas, on agite le liquide avec 1 cc. de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone, qui dissout l'iode et se colore en rose violacé.

On peut ainsi déceler l'iodoforme dans une solution n'en renfermant pas plus de 1/500.000.

Pour rechercher des traces d'alcool, d'aldéhyde ou d'acétone, l'auteur distille la solution dans laquelle on soupçonne la présence de l'une ou l'autre de ces trois substances ; on recueille 20 cc de distillatum, dans lesquels on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, en ayant soin que les gouttes ne touchent pas le col du ballon ; on décolore l'iode par la soude, en évitant de mettre un excès de cette dernière ; enfin on distille ; comme on rentre alors dans le cas précédent, on opère comme il a été dit ci-dessus pour la recherche de l'iodoforme qui a pu se former.

On peut ainsi reconnaître la présence de l'alcool dans une urine n'en contenant pas plus de 1/2 milligr. pour 200 cc. d'urine.

Méthode nouvelle de dosage des phénols. — M. RIEGLER (*Bull. societatii de sciinte din Bucuresci*, 8, p. 51). — Cette méthode est basée sur la propriété des phénols de former une matière colorante avec la paradiazonitraniline.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az{=}AzCl \\ AzO^2 \end{cases} + C^6H^5OH + 2NaOH = NaCl + 2H^2O + C^6H^4 \begin{cases} Az{=}Az{-}C^6H^4ONa \\ AzO^2 \end{cases}$$

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte SO^4H^2 étendu à la solution alcaline de la matière colorante, celle-ci se sépare sous forme du composé :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az = Az - C^6H^4OH \\ AzO^2 \end{cases}$$

Ce corps, qui est presque insoluble dans l'eau, est filtré et pesé. En multipliant par 0,3868 le poids trouvé, on a l'acide phénique. Pour corriger l'erreur provenant de la faible solubilité de la matière, on ajoute au chiffre trouvé 0 gr. 0002 par 100 cc. de liquide employé.

L'auteur a appliqué le même procédé pour le dosage du thymol et du gaïacol. Les résultats ont été satisfaisants.

J. W.

Réaction caractéristique de l'acide phénique. — M. P. FIORA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1901, p. 76). — L'acide phénique donne, avec l'alcool de menthe, au bout d'un certain temps, une coloration bleu-verdâtre, qui disparaît à chaud et reparaît à froid. Cette réaction est caractéristique de l'acide phénique, car aucun composé du groupe ne la donne (créosote,

gaïacol, résorcine, etc.). La réaction est probablement la suivante :

$$\underbrace{C^6H^5OH}_{\text{phénol}} + \underbrace{C^9H^{17}CH^2OH}_{\text{essence de menthe}} = H^2O + C^6H^5O - CH^2 - C^9H^{17}$$

Ce qui confirme cette hypothèse, c'est que les phénates ne donnent pas de réaction avec l'essence de menthe. A. D.

Dosage volumétrique de l'acide phénique — M. J. F. TOCHER (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 360). — En l'absence de matières oxydables, l'acide phénique peut être dosé par le permanganate de potasse

$$C^6H^5OH + 7O^2 = 6CO^2 + 3H^2O$$

A 10 cc. d'une solution de phénol à 1/1000, on ajoute 3 à 4 gr. de bicarbonate de soude, un peu d'eau distillée et 50 cc. de permanganate de potasse décinormal ; on porte à l'ébullition pendant cinq minutes ; on laisse attiédir ; on ajoute un léger excès de SO^4H^2 dilué, et l'on chauffe à 60 degrés. L'excès de permanganate est alors titré par l'acide oxalique. L'acide phénique pur absorbe 29 cc. 78 de permanganate par centigramme. A.D.

Dosage du sucre par pesée directe de l'oxydule de cuivre. – M. HARTMANN (*Chemiker Zeit.*, *Rép*., 1900, p. 355). — L'auteur recommande cette méthode, car la pesée à l'état d'oxyde de cuivre donne des chiffres un peu faibles, notamment pour le dosage du maltose dans la bière. Cette différence s'élève, en moyenne, à 0 gr. 124 d'oxydule de cuivre + 0.0023 Cu = 0.0019 de maltose. Il procède de la manière suivante : il porte 50 cc. de liqueur de Fehling à l'ébullition dans une capsule de porcelaine ; il ajoute 25 cc. de la solution sucrée, et, pour le maltose, il chauffe pendant quatre minutes ; il rassemble l'oxydule de cuivre qui s'est séparé sur un filtre séché et taré, et il lave complètement avec la liqueur de Fehling ; il fait ensuite trois lavages à l'eau chaude ; il sèche pendant une heure à 105 degrés et il pèse. C. F.

Dosage du sucre inverti. — M. F. STOLLE (*Zeits. d. Ver. f. Zuckerind.*, février 1901, p. 111). — La méthode préconisée par F. Stolle repose sur le titrage par reste du cuivre non réduit, en se servant du procédé Parkes au cyanure de potassium ; elle ressemble beaucoup à celle qu'a publiée presque en même temps M. A. Bernard (1), mais elle en diffère cependant en ce sens

(1) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 89.

qu'elle permet de satisfaire aux prescriptions de Herzfeld pour doser le sucre inverti en présence du saccharose.

La solution de cyanure de potassium est obtenue en diluant quatre fois une solution à 10 p. 100 titrée avec du cuivre électrolytique ou du sulfate de cuivre pur.

Pour titrer la liqueur de cyanure, la solution cuivrique, de richesse connue, est additionnée d'ammoniaque et d'une solution de carbonate d'ammonium à 20 p. 100, jusqu'à redissolution du précipité primitivement formé, puis de la solution de cyanure, jusqu'à décoloration complète.

Pour doser le sucre inverti, on opère exactement comme pour la méthode d'Herzfeld, c'est-à-dire que 5 gr. du produit sont dissous dans 50 cc. d'eau, additionnés de 50 cc. de liqueur de Fehling, portés à l'ébullition pendant 2 minutes exactement, refroidis rapidement, amenés au volume de 250 cc. et filtrés. 50 cc. de la solution cuivrique sont portés à 80-90 degrés ; on ajoute 40 cc. de la solution ammoniacale, puis on titre avec la solution de cyanure jusqu'à décoloration. On évalue la quantité de cuivre qui a été précipitée, sachant que la liqueur Fehling contient 8 gr. 8052 de cuivre métallique, soit 0.44026 pour 50 cc. L'auteur, suivant les prescriptions d'Herzfeld, ne mélange pas les solutions de sulfate de cuivre et de sel de Seignette dans la soude caustique, mais il prélève, pour les dosages, des volumes égaux de ces solutions.

E. S.

Recherche du beurre de coco dans le beurre et dans la margarine. — M. J. WAUTERS (*Bull. Assoc. belge des chimistes,* 1901, p. 25). L'addition du beurre de coco à la margarine modifie profondément les différentes constantes de ce corps ; seul l'indice Reichert-Meissl reste bas ; l'auteur s'attache donc particulièrement à la mesure de ce nombre, et voici la méthode qu'il propose : 5 gr. de beurre sont saponifiés à la manière ordinaire ; le savon est dissous dans 150 cc. d'eau bouillante et additionné de 50 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 en vol.

On distille 100 cc. en 30 à 35 minutes, puis, de nouveau, 100 cc. après avoir ajouté 100 cc. d'eau bouillante.

Chacun des deux distillats est titré de la façon suivante : on filtre 50 cc. sur un filtre sec, et on titre avec la soude décinormale.

Le filtre est lavé avec 50 cc. d'alcool pur, qu'on ajoute aux 50 cc. restant ; on titre de nouveau à la soude décinormale.

La première opération donne le titre des acides gras solubles de la moitié du distillat ; la deuxième donne le même titre, augmenté de celui des acides gras insolubles de tout le distillat.

Il faut s'assurer de la neutralité de l'alcool sur 50 cc. et tenir compte, s'il y a lieu, d'un terme de correction.

Voici les résultats obtenus :

	ACIDES VOLATILS SOLUBLES			ACIDES VOLATILS INSOLUBLES		
	1re distill.	2e distill.	Total	1re distill.	2e distill.	Total
Beurre de coco.......	7.1	4.3	11.4	7.85	7.55	15.4
Beurres de vaches :						
A..............	22.4	5.4	27.8	0.6	0.3	0.9
B..............	21.2	5	26.2	0.6	0.3	0.9
C..............	23.8	5.2	29.0	0.4	0.4	0.8
Margarine	0.2	0.2	0.4	0.5	0.05	0.55
Mélange de 75 p. 100 de beurre A avec 25 p. 100 de beurre de coco...	18.4	5.8	24.2	2.8	2.2	5.0

Pour le mélange, les titres totaux théoriques calculés sont :

Acides volatils solubles...........	23.7
— — insolubles...........	4.55

L'auteur pense que les chiffres donnés par les différents auteurs, pour l'indice de Rehner du beurre de coco, varient par suite de l'entraînement par la vapeur d'eau d'acides gras volatils insolubles, ces acides n'étant pas éliminés par le séchage à l'étuve.

L'auteur annonce, enfin, qu'il continue ces essais sur une série de beurres purs, sur d'autres échantillons de beurre de coco et de margarine, ainsi que sur les produits entrant dans la composition de cette dernière, de manière à arriver à un ensemble de données précises comparables aux données analytiques ordinaires obtenues en même temps.

L. L.

Recherche du beurre de coco dans le beurre de cacao. — M. WAUTERS (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 131). — L'auteur a appliqué la méthode proposée par lui, dans l'article précédent, pour la recherche du beurre de coco dans le beurre et dans la margarine.

Voici les résultats obtenus :

	Acides volatils solubles.			Acides volatils insolubles.		
	1re distil.	2e distil.	Total	1re distil.	2e distil.	Total
Beurre de cacao . .	0,10	0	0,10	0,25	0,15	0,40
Beurre de coco . .	7,10	4.30	11,40	7,85	7,55	15,40

Ces premiers résultats montrent que la méthode est applicable.

L'auteur se propose de faire ces déterminations sur la matière grasse de différentes espèces de cacao, et de déterminer le meilleur dissolvant pour l'extraction de la matière grasse du chocolat ; il pense que le tétrachlorure de carbone remplirait le but.

L. L.

Transformation de la matière grasse du fromage au moment de la maturité. — M. A. KIRSTEN (*Zeits. f. analyt. Chemie*, XXXIX, 6, p. 377). — D'après Weigmann et Backe, la matière grasse du fromage subit une décomposition partielle lors de la maturation. La matière grasse extraite de différentes sortes de fromages au même degré de maturité contient de 1 à 7 p. 100 d'acide gras libre non volatil. Le degré de cette décomposition, d'après les auteurs, ne dépend pas seulement de l'âge, mais aussi de l'espèce. D'autre part, M. A. Kirsten a observé, dans la graisse séparée d'un même fromage, à différentes périodes, d'après la méthode de Devarda, de très petits écarts des indices de Reichert-Meissl, de Hehner et de saponification.

On doit donc admettre qu'on a dû extraire, en même temps que la graisse, de petites quantités d'une substance indifférente. De plus, la diminution absolue de la substance grasse dans un fromage, au moment de la maturation, est très faible ; elle est si faible qu'elle pourrait être expliquée par la perte inévitable de substance que subit le fromage dans les caves où on le manipule. Kirsten croit pouvoir expliquer la formation d'acide gras non volatil par une décomposition des autres constituants du fromage, en particulier des albuminoïdes.

J. W.

Constantes physiques et chimiques de l'huile de ricin. — M. E. DOWZARD (*Chemist and Druggist*, 1901, p. 325). — La densité varie de 0,961 à 0,965 ; le pouvoir rotatoire, à 16 degrés, dans le tube de 20 centimètres, est compris entre 8° 1 et 9° ; soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu et dans quatre parties d'alcool à 90°. Un mélange de 10 cc. d'huile avec 10 cc. d'éther de pétrole à 15 degrés 5 donne un liquide trouble ; au bout de quelque temps, une couche d'éther de pétrole de 2 cc. environ surnage le mélange. C'est un des meilleurs caractères de pureté de l'huile, car, si elle renferme une petite quantité d'une autre huile fixe, le mélange ci-dessus donne une solution limpide.

A l'oléoréfractomètre d'Amagat et Jean, on obtient, à 22 degrés, de + 39° à + 42°.

L'indice de saponification est de 176.4 à 180.6 ; au viscosimètre de Redwood, on trouve de 1.160 à 1,190 secondes pour 50 cc. à 100 degrés Fareinheit. L'indice d'acétyle est de 150 environ.

A. D.

Le nitrite d'amyle et l'éther nitreux alcoolisé pour la recherche des matières colorantes artificielles dans le beurre. — M. J. VANDRIKEN (*Bulletin de l'Union pharmaceutique de Charleroi* de mars 1901). — Le nitrite d'amyle acide et l'éther nitreux alcoolisé ont la propriété de décolorer complètement le beurre naturel, non coloré artificiellement ; la décoloration est plus rapide avec le nitrite d'amyle.

Le nitrite d'amyle doit être acide ; on s'assure de son acidité au moyen de l'empois d'amidon ioduré ; cet empois doit se colorer en bleu.

Pour l'employer, on prend 2 cc. de beurre filtré, qu'on additionne d'un volume égal d'éther ; on ajoute de 6 à 10 gouttes de nitrite d'amyle ; on agite ; la décoloration est rapide ; si le beurre n'a pas été filtré, la décoloration exige de 12 à 15 gouttes de réactif, et souvent il faut chauffer légèrement.

Lorsqu'on se sert d'éther nitreux alcoolisé, on opère exactement de même, si ce n'est qu'on ajoute de 25 à 30 gouttes de ce réactif ; pour le beurre non filtré, on en ajoute de 35 à 40 gouttes.

Le nitrite d'amyle acide ne décolore ni le jus de carottes, ni le curcuma, ni un colorant de composition inconnue souvent employé pour colorer le beurre ; il modifie peu la couleur de la teinture de safran ; il décolore le rocou.

L'éther nitreux alcoolisé ne décolore ni le jus de carottes, ni la teinture de safran, ni la teinture de curcuma, ni le colorant ci-dessus mentionné ; il modifie peu le rocou.

On peut, à l'aide de ces deux réactifs, voir si le beurre est margariné, attendu que la margarine est généralement colorée artificiellement et que sa coloration n'est détruite ni par le nitrite d'amyle, ni par l'éther nitreux alcoolisé.

Recherche de la nielle dans le pain. — M. I. J. LEBEDOFF (*Pharm. Zeits. f. Russland*, p. 33, 596). — On sait depuis longtemps que le pain qui contient de 6 à 15 p. 100 de nielle est inoffensif. M. Lebedoff a montré que le principe actif de la nielle est détruit presque complètement pendant la cuisson. Pour doser ce principe actif (githagine) dans la farine ou dans le pain, on fait sécher pendant 4 heures, à 90 degrés, de 3 à 11 gr. du produit, puis on épuise par l'éther. Après avoir chassé l'éther on épuise par l'alcool à 96°. On laisse en contact pendant 30 heures. La matière colorante est retenue dans la cartouche à l'aide d'une couche de noir placée sous la matière. L'extrait alcoolique est filtré à chaud, refroidi, additionné d'éther et abandonné pendant 24 heures dans un endroit frais.

La githagine est obtenue sous forme d'un précipité jaune, qu'on rassemble sur un filtre taré et qu'on pèse.

L'auteur a trouvé, de cette manière, dans la farine de nielle pure, 4,1 à 4,6 p. 100 de githagine. Du pain fait avec une farine contenant 25 p. 100 de nielle n'a donné que 0,1 p. 100 de githagine. De plus, l'auteur confirme que le poison ne se trouve que dans l'embryon de la nielle. Le reste de la graine est inoffensif.

J. W.

Asa fœtida du commerce. — M. WILBERT (*American Journal of pharmacy*, 1901, p. 131). — Dix échantillons d'origines diverses ont donné des résultats très variés.

Le poids de matière soluble à l'alcool oscille entre 18,3 et 70,1 p. 100 ; l'insoluble de 29,9 à 81,7 p. 100 ; le résidu à l'incinération est de 7,2 à 62,1 p. 100. Kennedy a trouvé, pour dix échantillons, de 29,25 à 68,80 p. 100 de soluble à l'alcool. Moore et Martin donnent, pour douze échantillons, de 14 à 39 p. 100 de soluble à l'alcool et de 26 à 63 p. 100 de cendres. Ummey indique 21,1 à 79,8 p. 100 de soluble et 32 à 62,2 p. 100 de cendres. Enfin, Russell W. More, ayant analysé 167 spécimens, a trouvé six fois seulement plus de 45 p. 100 de soluble à l'alcool.

De tous ces résultats, il faut conclure que les produits vendus sous le nom d'asa fœtida sont falsifiés et ne répondent jamais ou presque jamais aux conditions requises par la Pharmacopée.

A. D.

Analyse de l'ipécacuanha. — MM. PAUL et COWNLEY (*American Journal of pharmacy*, 1901, p. 107).

	Ipéca du Brésil Racines	Ipéca du Brésil Tiges	Ipéca de Colombie
	—	—	—
Emétine p. 100.....	1,45	1,18	0,89
Céphæline —	0,52	0,59	1,25
Psychotrine —	0,04	0,03	0,06
Total p. 100.....	2,01	1,80	2,20

Proportion centésimale des principes actifs :

	Emétine	Céphæline	Psychotrine
	—	—	—
Ipéca du Brésil (racines)..	72,14	25,87	1,99
— — (tiges).....	65,6	32,8	1,6
— de Colombie........	40,5	56,8	2,7

L'ipéca, dit déémétinisé, qu'on emploie dans le traitement de la dysenterie, renferme encore près de 0,5 p. 100 d'alcaloïdes totaux.

A. D.

Moyen de différencier le lait bouilli. — M. R. EICHLOFF (*Land. Wochenblatt für Pommern, Molkerie Zeit.*, 1900, p. 27. — Le lait de vache frais donne une coloration bleue lorsqu'on l'addi-

tionne d'une solution de paraphénylène-diamine et d'une goutte d'eau oxygénée ; lorsque le lait a été chauffé à une température supérieure à 78 degrés, la réaction peut faire défaut ; elle ne se produit qu'après une minute, si le lait a été chauffé à 79-80 degrés ; soumis à une température supérieure, il ne se colore plus. L'auteur a constaté que la formaline, ajoutée au lait, empêche la coloration bleue et donne une faible teinte rouge. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel pratique du fabricant de vinaigre, par Ch. Franche. — 1 vol. de 280 pages (Tignol, éditeur, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins). — Prix du vol. : 4 fr. 50. — Dans la préface qu'il a écrite pour ce volume, M. Trillat fait observer avec juste raison que la vinaigrerie, qui est cependant une industrie nationale fort ancienne, n'avait pas de manuel présentant, sous une forme claire et concise, les notions théoriques et pratiques dont la connaissance est indispensable à tous ceux qui s'occupent de cette industrie.

M. Franche a parfaitement rempli ce but en écrivant son manuel. Il a divisé celui-ci en deux parties. Dans la première, il expose l'historique de la question, ainsi que les caractères physiques et chimiques de l'acide acétique, principe actif et essentiel des divers vinaigres. Il traite des différents modes de formation de cet acide, et, plus particulièrement, de ceux employés dans l'industrie, savoir : la fermentation acétique et la distillation du bois.

La seconde partie est relative à la préparation proprement dite des vinaigres, c'est-à-dire de ceux qui mettent en œuvre la fermentation acétique.

Cette partie est traitée d'une manière très complète. M. Franche passe en revue les différents appareils qui permettent de réaliser industriellement la fermentation acétique ; il indique les avantages et les inconvénients de chacun de ces appareils.

Enfin, dans une dernière partie, l'auteur traite de l'essai et de l'analyse du vinaigre et des falsifications dont il est l'objet. M. Franche fait l'exposé des méthodes d'analyse et la critique des conclusions que l'analyse permet de tirer au point de vue de la falsification.

Le manuel de M. Franche, rédigé avec compétence, est très documenté et pourra certainement rendre de grands services à tous ceux, industriels et chimistes, qui s'occupent de la fabrication des vinaigres.

Les huiles essentielles, par E. Gildemeister et Fr. Hoffmann. — Traité publié sous les auspices de la maison Schimmel et Cie, de Leipzig, traduit par A. Gault ; préface de M. le professeur Haller (Bernard Tignol, éditeur, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris). — Dans le principe, les essences étaient, pour ainsi dire, considérées comme des produits secondaires de la préparation des eaux distillées, et les seules précautions prises étaient celles qui devaient assurer la bonne qualité de ces dernières ; la consommation des huiles essentielles ayant pris une grande ex-

tension, des progrès ont été réalisés dans leur fabrication, et ces progrès ont été la conséquence des recherches scientifiques qu'ont faites les chimistes pour déterminer leur composition. La maison Schimmel et Cie est indiscutablement une de celles qui ont mis leurs procédés de fabrication d'accord avec les données de la science.

Le livre publié sous leurs auspices est à la fois une œuvre scientifique et un traité pratique : on y trouve les recherches, les travaux accomplis tant dans les usines que dans les laboratoires des chimistes ; il renferme des documents et renseignements concernant l'origine, la fabrication et la falsification des essences, les méthodes d'essai auxquelles il convient de les soumettre pour reconnaître leur pureté.

Le volume débute par l'historique des huiles essentielles ; vient ensuite un chapitre concernant l'historique des procédés de distillation et des appareils distillatoires ; un court chapitre est consacré à la théorie de la préparation des huiles essentielles par la distillation à la vapeur ; dans le chapitre suivant, les auteurs traitent des principes constituants ordinaires des huiles essentielles ; un autre chapitre contient les procédés d'essai des essences ; enfin, le livre contient plus de 600 pages consacrées aux 422 essences qui y sont mentionnées, avec des détails proportionnés à leur importance respective. C.C.

Contribution à l'étude de la chimie industrielle des farines et particulièrement du gluten et de l'acidité, par Manget et Marion. — 1 brochure de 108 pages (Nantes, 1901). — Nous avons publié dans les *Annales de chimie analytique* une partie des travaux originaux de MM. Manget et Marion sur le gluten et l'acidité des farines. Dans cette brochure, ils ont réuni l'ensemble des recherches qu'ils ont entreprises sur cette question. En dehors des sujets déjà traités dans ce Recueil, nos lecteurs trouveront, dans le travail actuel, des observations fort intéressantes sur les sujets suivants : présence de la gliadine sous deux aspects dans la farine ; possibilité de doser la gliadine au polarimètre ; influence du repos du pâton de farine sur le dosage et la composition du gluten (avec courbes). Enfin, MM. Manget et Marion ont remanié et mis au point leur méthode d'analyse du gluten.

Les études de MM. Manget et Marion présentent un grand intérêt, non seulement au point de vue de la chimie analytique, mais aussi au point de vue industriel, car elles permettent de se rendre compte de la nature et des qualités des farines.

Petite chimie de l'agriculteur, par V. Vaillant. — 1 vol. de la *Bibliothèque utile* (Félix Alcan, éditeur). Prix du vol. broché, 0 fr. 60. — Ce livre, écrit dans un but de propagande démocratique, s'adresse surtout aux cultivateurs et aux jeunes chimistes qui s'intéressent à la science agricole.

Dans la première partie de cet ouvrage, *Le Sol*, M. Vaillant étudie la terre arable, ses propriétés physiques et chimiques et l'analyse des divers éléments qui la constituent. La seconde, *Développement et nutrition de la plante*, donne un aperçu sommaire des conditions de la germination et des exigences des plantes cultivées. Enfin, sous le nom d'*Amendements et engrais*, se trouvent réunies les principales matières fertilisantes usitées dans la pratique agricole, avec les procédés d'analyse chimique relatifs à ces substances.

Un devis du matériel et des réactifs indispensables pour l'établissemen d'un petit laboratoire agricole termine le volume, qui résume et vulgarise l'état actuel de nos connaissances en chimie agricole.

Resumen de los rabajos realisados durante el ano 1898-1899, par Casadevante. — 1 brochure de 24 pages (San Sebastian, 1900). — M. Casadevante, directeur du Laboratoire municipal de Saint-Sébastien, a résumé dans cette brochure les travaux effectués dans son laboratoire pendant l'année 1898-1899. On trouvera notamment un tableau d'analyse des vins, dans lequel presque tous les vins rouges sont platrés à une dose atteignant jusqu'à 7 grammes par litre.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 31 décembre 1900 au 1er février 1901 (1).

306.984. — *9 Janvier 1901.* — **Société C. F. Boehringer et Soehne.** — Procédé de préparation des homologues de la xanthine.

307.047. — *11 janvier 1901.* — **Wolfenstein.** — Procédé de fabrication de peroxydes.

307.136. — *15 janvier 1901.* — **Meyer.** — Appareil pour la distillation sèche du pyroacétate de chaux, etc. ne nécessitant pas l'emploi d'agitateurs.

307.467. — *25 janvier 1901.* — **Ullmann.** — Procédé de production de dérivés diphényliques.

307.730. — *1er février 1901.* — **Jaubert.** — Perfectionnements dans la préparation des bioxydes alcalino-terreux.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE au courant de toutes sortes d'analyses, au courant de la sucrerie et de la distillerie, connaissant le portugais, le roumain et l'allemand, cherche une situation en France ou à l'étranger. — S'adresser au bureau des *Annales*.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Différenciation des albumines, des syntonines, des albumoses et des peptones musculaires.

Par M. Biltéryst, expert-chimiste à Bruxelles.

En lisant les derniers travaux parus concernant les albumoses et les syntonines (alcali-albumines ou acide-albumines), on constate que les réactions chimiques qualitatives propres à ces corps sont loin d'être bien établies, et l'on constate qu'il règne une grande confusion dans cette partie de la chimie analytique.

Cette confusion résulte peut-être de ce qu'on a appliqué abusivement les dénominations d'albumoses à des produits *commerciaux* composés seulement de syntonines ou alcali-albumines solubles.

On sait que les albumoses sont considérées généralement comme des produits intermédiaires, se formant pendant la digestion pepsique des albumines, avant leur transformation en peptone. *Tout le monde est d'accord sur ce point.*

A chaque albumine spéciale correspondent des albumoses spéciales, mais nous n'entendons examiner ici que les albumoses dérivées de la viande de bœuf, en parallèle avec les albumines, les syntonines et les peptones de même provenance.

Afin de bien établir les réactions respectives propres à chacun de ces corps, nous avons jugé indispensable de les préparer nous-même, plutôt que de recourir aux produits qu'on trouve dans le commerce.

1. *Albumines musculaires solubles.* — Nous les avons préparées en épuisant par de l'eau froide de la chair musculaire de bœuf désossée, dénervée, dégraissée et réduite en pulpe fine.

Cette solution, après filtration, a servi à déterminer les réactions chimiques suivantes :

1° Soumise à l'ébullition, son albumine se coagule intégralement sous forme de flocons blancs. La coagulation commence vers 70 degrés.

2° Elle donne, avec l'acide acétique, un précipité qui n'est pas soluble à chaud.

3° Elle donne, avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide nitrique, des précipités qui ne sont pas solubles à chaud.

4° Elle précipite par le sulfate d'ammoniaque en solution saturée.

5° Elle fournit les autres réactions générales des albuminoïdes, mais nous ne les répéterons pas ici; elles sont inutiles au point de vue de la différenciation.

II. *Syntonines musculaires solubles.* — Nos expériences ont porté sur la syntonine alcali-albumine, préparée en dissolvant à chaud 100 gr. de pulpe de viande de bœuf dans 100 gr. de solution de soude caustique (densité 1.035).

Après ébullition de 30 minutes, on neutralise par HCl et on filtre; on peut même aller jusqu'à légère acidité, sans que les réactions diffèrent.

Le filtratum, qui représente une solution concentrée de syntonine acide ou alcali-albumine, donne les réactions suivantes :

1° Il ne coagule pas par l'ébullition ;

2° Il donne un précipité par le ferrocyanure acétique ;

3° Il précipite par les acides chlorhydrique, acétique et nitrique ; les précipités obtenus sont blancs et se dissolvent à chaud, pour se reformer par le refroidissement des liqueurs.

4° Il précipite enfin par le sulfate ammonique en solution saturée.

III. *Albumoses musculaires solubles.* — Nous les avons préparées en soumettant à une digestion de 8 heures, à 45 degrés, un mélange de 100 gr. de viande de bœuf, 100 gr. d'eau, 5 gr. de pepsine active et 1 gr. d'HCl à 22° Baumé.

Le mélange a été agité assez fréquemment durant la digestion; celle-ci a été arrêtée au bout de huit heures ; on a fait bouillir; puis on a filtré, neutralisé par le carbonate sodique et enfin filtré à nouveau.

Le liquide ainsi obtenu contient les albumoses de la viande, en même temps que de la peptone, des extractifs, etc.

Il présente les caractères distinctifs suivants :

1° Il ne se coagule pas à l'ébullition;

2° Il *ne précipite pas par l'acide acétique* ; par l'acide acétique et le ferrocyanure potassique, il donne un léger trouble opalin; avec l'acide chlorhydrique, il ne fournit *aucun* précipité.

3° Avec l'acide nitrique, il donne un *très léger* trouble, disparaissant à chaud et se reformant à froid.

4° Il précipite par le sulfate ammonique en solution saturée.

Il donne, enfin, les réactions générales des albuminoïdes solubles, que nous n'avons pas à exposer pour établir la différenciation.

IV. *Peptone musculaire.* — Elle s'obtient par digestion pepsique, en même temps que les albumoses.

Elle présente la propriété d'être assez soluble dans l'alcool à

95° (1 gr. 90 p. 1.000 suivant M. Denaeyer), tandis que les albumines, les syntonines et les albumoses sont tout à fait précipitées par cet agent.

La solution alcoolique, additionnée de soude caustique et d'une trace de sulfate de cuivre, fournit une belle réaction rose (réaction du biuret).

A part cette propriété, la peptone n'agit pas sur les réactifs.

Elle ne précipite pas par les acides acétique, chlorhydrique et azotique, ni par le ferrocyanure acétique, ni par le sulfate ammonique.

Tableau des principales réactions différentielles des préparations de chair musculaire des bovidés.

RÉACTIFS	ALBUMINES	SYNTONINES	ALBUMOSES	PEPTONE
Solubilité dans l'eau.	Solubles en partie.	Solubles.	Solubles.	Solubles.
Solubilité dans l'alcool à 95°.	Insolubles.	Insolubles.	Insolubles.	Assez solubles.
Chaleur.	Coagulées à l'ébullition.	Non coagulées.	Non coagulées.	Non coagulées.
Acide acétique.	Précipité.	Précipité.	Pas de précipité.	Pas de précipité.
Acide chlorhydrique.	Précipité.	Précipité.	Pas de précipité.	Pas de précipité.
Acide nitrique.	Précipité.	Précipité soluble à chaud, se reformant par refroidissement.	Léger trouble soluble à chaud se reformant par refroidissement.	Pas de précipité.
Ferrocyanure acétique.	Précipité.	Précipité.	Trouble léger.	Pas de précipité.
Sulfate ammonique.	Précipité.	Précipité.	Précipité.	Pas de précipité.
Biuret.	Pas de coloration rose.	Pas de coloration rose.	Pas de coloration rose.	Coloration rose susceptible de se montrer dans la solution alcoolique.

Observations sur l'analyse commerciale des tartres,

Par M. H. Quantin,
directeur du laboratoire de chimie analytique du Havre.

Le dosage, par voie de cristallisation, de la crème de tartre dans les tartres bruts, connu sous le nom de *procédé à la casserole*, est à la portée des personnes étrangères aux manipulations chimiques ; aussi, est-il encore fréquemment employé dans les transactions commerciales. Ce procédé, au dire de ses partisans, a l'avantage de donner des indications assez précises sur le rendement industriel des tartres ; l'argument est spécieux ; il suppose que les conditions de l'essai à la casserole, où l'on opère la dissolution de la crème de tartre dans un litre d'eau neuve, sont les mêmes que celles dans lesquelles s'opère, au sein d'une solution préalablement saturée par les traitements antérieurs, l'épuisement industriel du tartre ; or, le facteur principal, dans l'essai à la casserole, est la température : de la lenteur avec laquelle s'opère le refroidissement dépend la grosseur des cristaux, condition essentielle du succès ; d'autre part, tout réchauffement de la masse entraîne une erreur sur la correction de solubilité, parce que le tartre a plus de tendance à déposer par le froid qu'à se redissoudre à la faveur d'un relèvement de température ; la correction indiquée par les tables n'est, par suite, exacte que si la température du liquide s'est abaissée progressivement jusqu'au degré finalement observé ; dans le cas contraire, la solution peut n'être plus saturée et la correction devient trop forte.

Dans l'industrie, au contraire, les bacs dans lesquels les eaux-mères sont entreposées en grande masse ne subissent pas, comme la terrine de l'essayeur, l'influence perturbatrice des variations de température ; de plus, le liquide employé aux traitements successifs étant saturé de crème de tartre par les opérations antérieures, laisse, en réalité, déposer la totalité du bitartrate de potasse contenue dans la matière première épuisée en dernier lieu ; l'analogie entre l'essai à la casserole et l'opération industrielle est donc, en réalité, assez lointaine.

Cette critique formulée, abordons le sujet qui fait l'objet de la présente note.

L'essai à la casserole repose sur un tour de main permettant d'obtenir des cristaux de crème de tartre assez gros pour être séparés, sans perte appréciable, du liquide bourbeux qui les imprègne.

Il faut ensuite les sécher, les peser et déterminer acidimétriquement leur teneur réelle en crême de tartre ; toutes ces opérations sont assez longues, fastidieuses et sujettes à erreurs ; aussi, observe-t-on des écarts assez notables entre les résultats trouvés par des essayeurs également expérimentés ; le procédé suivant fournit, sans pratique spéciale, des résultats beaucoup plus concordants, bien que toujours fournis par l'essai à la casserole.

L'échantillon est moulu ou broyé, de manière à être parfaitement homogène.

On procède alors à l'essai à la casserole en s'arrangeant, comme dans la méthode ordinaire, pour que le volume final de liquide soit très voisin d'un litre ; ce volume final est déterminé en versant, dans une éprouvette graduée, les eaux-mères *et les cristaux ;* il suffit de le connaître à 15 ou 20 centimètres cubes près, c'est-à-dire de le mesurer par la lecture dans l'éprouvette avec une approximation de 5 centimètres cubes environ.

Sur 100 cc. de liquide éclairci par décantation ou filtration, on détermine l'acidité totale des eaux-mères.

Soit α l'acidité par litre calculée en crème de tartre, et V le volume final du liquide en centimètres cubes ; l'acidité totale du liquide est $\frac{V\alpha}{1000}$.

Cette acidité $\frac{V\alpha}{1000}$ est la somme de l'acidité A des matières étrangères, toujours évaluée en crème de tartre, et du poids $\frac{VS_t}{1000}$ de la crême de tartre restée en solution, S_t étant la quantité de bicarbonate de potasse que retient, à la température de t degrés, une solution saturée, quantité donnée par les tables spéciales. On a donc

$$\frac{V\alpha}{1000} = A + \frac{VS_t}{1000}$$

Bien entendu, la température t est celle observée au moment de la séparation du liquide et des cristaux.

Pendant que la crème de tartre cristallise, on détermine l'acidité totale du tartre A_1 sur 1 ou 2 grammes de matière, en suivant la saturation au moyen de touches effectées sur un papier de tournesol rouge très sensible.

Nous ferons, à ce propos, remarquer que la présence constante de la matière colorante du vin plus ou moins altérée empèche de suivre la marche de la saturation à l'aide des indicateurs ; le

dosage n'en est pas moins rapide, car, bien que ne pouvant servir à reconnaître la fin de l'opération, les variations de teinte du liquide n'en fournissent pas moins des indications assez nettes ; il est parfaitement inutile de procéder à des touches sur le papier de tournesol tant que la teinte du liquide n'a pas commencé à se modifier. Cette circonstance permet de ne faire qu'un très petit nombre d'essais au papier de tournesol ; enfin, il est absolument inutile, pour cet essai, de séparer par filtration la partie insoluble ; l'opération, limitée à une dissolution sommaire dans l'eau bouillante, est donc extrêmement rapide et susceptible de faciles contrôles.

Si l'on opère sur 1 gramme, il en résulte que l'acidité totale de 50 grammes de tartre, quantité mise en œuvre dans le dosage à la casserole, est $50A_1$; elle n'est autre chose que la somme de l'acidité A des cristaux de casserole et de l'acidité $\frac{V\alpha}{1000}$ des eaux-mères au sein desquelles ils se sont formés :

$$50A_1 = A + \frac{V\alpha}{1000}$$

et en remplaçant, $\frac{V\alpha}{1000}$ par sa valeur trouvée plus haut,

$$50A_1 = A + A + \frac{VS_t}{1000}$$

Dans la formule ainsi développée, la quantité $A + \frac{VS_t}{1000}$ n'est autre chose que le nombre que fournirait le procédé à la casserole tel qu'on le pratique ; on voit donc que ce nombre peut être déterminé sans se préoccuper des cristaux, puisque :

$$A + \frac{VS_t}{1000} = 50A_1 - A$$

Il en résulte donc qu'il est facile d'éviter la principale difficulté, l'obligation d'obtenir des cristaux assez volumineux pour pouvoir être séparés sans perte appréciable des eaux mères ; la dessiccation, la pesée et le titrage acidimétrique de ces cristaux sont également supprimés ; le titrage acidimétrique des eaux mères, opération de durée insignifiante, les remplace, et la durée du dosage se trouve ainsi considérablement abrégée.

Cette manière d'opérer est donc à la fois plus rapide et plus commode que celle en usage jusqu'à présent ; nous allons voir qu'elle ne lui est pas inférieure au point de vue de l'exactitude.

La liqueur alcaline employée étant préparée de telle sorte que 25 cc. correspondent à 1 gr. de crème de tartre, il est facile de déterminer A_1 à moins de 0 cc. 2 près, soit 0 gr. 008. $50A_1$ sera donc connu à 0 gr. 4 près ou à 0 gr. 2 près, si l'on a opéré sur 2 gr.

L'acidité :

$$A = \frac{V\alpha}{1000} - \frac{VS_t}{1000} = \frac{V}{1000}(\alpha - S_t)$$

Comme, dans la mesure de V, on ne peut pas tenir compte de la présence des cristaux, on voit que, en raison de ce fait, on commettra une erreur en trop d'environ 20 cc.; or $\alpha - S_t$ ne dépasse jamais 5 gr.; l'erreur commise dans l'évaluation de A est donc au plus de $\frac{20}{1000} \times 5 = 0$ gr. 1, en supposant α déterminé avec précision. Or l'erreur relative à α est 10 fois 0 cc. 2, puisqu'on opère sur 100 cc.; elle est donc de 2 cc. de liqueur alcaline ou 0,08. Sans pousser plus loin les calculs, il est facile de se rendre compte, par des exemples numériques, que l'erreur générale commise dans la détermination de A est voisine de + 0 gr. 100; A étant un terme soustractif, cette erreur se retranche de celle commise sur $50A_1$ ou $25A_1$, et le poids des cristaux de casserole, augmenté ou non de la quantité de crème de tartre restée en solution, est finalement connu à 0 gr. 300 près, si l'on a déterminé A_1 sur 1 gr. ; à 0 gr. 100 près, si l'on a opéré sur 2 gr. ; la teneur centésimale en crème de tartre peut donc, en résumé, être déterminée sans difficulté, à moins de 0,5 p. 100 près par la nouvelle méthode.

En supposant qu'on ait employé la méthode ordinaire, que la récolte des cristaux, leur dessiccation aient été effectuées sans perte aucune, il reste à déterminer la teneur réelle de ces cristaux en crème de tartre ; si l'on opère sur 1 gr. avec une liqueur sodique de la concentration indiquée, l'erreur sera, comme nous l'avons vu, de 0 cc. 2 ou 0 gr. 08 ; si l'on opère sur 2 gr. l'erreur sera de 0,8 ou 0,4 p. 100 ; si l'on a opéré sur 2 gr., on n'obtient donc pas une approximation supérieure à celle que donne la méthode modifiée comme il vient d'être dit, et cela dans les conditions les plus favorables.

Ces conclusions ont été soumises par nous à un contrôle direct ; les dosages de crème de tartre étant effectués simultanément par la méthode nouvelle et par la méthode dite scientifique, les écarts n'ont jamais dépassé 0,4 p. 100. Nous avons été, en outre, conduit à constater que le procédé, dit *procédé anglais*,

lequel diffère à peine de la méthode scientifique, peut être considérablement simplifié sans rien perdre de sa précision.

Au lieu d'épuiser le tartre à l'eau bouillante, pour séparer la partie insoluble, d'évaporer au bain marie et de précipiter la solution réduite à un faible volume par l'alcool à 95°, il suffit de traiter sommairement le tartre par 25 cc. d'eau distillée bouillante, de laisser refroidir et d'ajouter la quantité d'alcool nécessaire dans le vase même, sans filtration préalable ; dans ces conditions, il ne reste qu'à séparer par filtration la solution alcoolique des matières acides étrangères, à laver à l'alcool et à déterminer l'acidité du résidu, après dissolution dans l'eau bouillante et sans séparation préalable du filtre, que l'on se borne à jeter dans le becher ou la capsule avec son contenu. Les exemples suivants montrent que la concordance des résultats obtenus par les deux procédés ne laisse rien à désirer.

	Procédé par lavage et évaporation	Procédé simplifié
Tartre n° 1	76.32	76.29
» n° 2	82.50	82.50
» n° 3	41.24	41.28
» n° 4	59.18	59.22
» n° 5	91.24	91.32
» n° 6	92.04	92.12

Il ressort de ce tableau que le procédé simplifié fournirait plutôt des résultats légèrement plus élevés, ce qui se conçoit facilement, les lavages et évaporations que nécessite l'application du procédé ordinaire comportant fatalement quelques pertes, si légères qu'elles soient.

Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Par M. H. Pellet.

M. Ledoux a publié, dans le *Bulletin de l'Association belge des chimistes* (1901, p. 125), une note (1) sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, note dans laquelle il indique une méthode spéciale pour arriver à précipiter complètement à froid tout l'acide phosphorique contenu dans une solution.

(1) Résumée dans les *Annales de chimie analytique, 1901*, n° 6, p. 224.

Il arrive à obtenir un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque complètement pur en employant : 1° une dose assez forte de nitrate d'ammoniaque ; 2° une quantité de liqueur molybdique assez considérable pour saturer l'acide citrique et l'acide phosphorique. M. Ledoux ajoute que la solution à examiner ne doit contenir que de l'acide phosphorique à l'état ortho, ce qu'on obtient en faisant bouillir la liqueur en présence de l'acide nitrique.

Ce dernier détail est bien connu des praticiens ; quant aux précédents, ils le sont également ; en effet, nous avons publié, au sujet du dosage général de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, plusieurs notes dans lesquelles nous avons signalé : 1° l'influence de l'acide citrique sur la pureté du précipité ; 2° la nécessité d'ajouter un grand excès de liqueur molybdique préparée avec l'acide molybdique, l'acide nitrique et l'ammoniaque, contenant donc du nitrate d'ammoniaque.

Nous avons même ajouté qu'il ne fallait pas dépasser une certaine porportion entre le citrate d'ammoniaque et la liqueur molybdique.

Nous avons insisté, depuis longtemps, sur la facilité avec laquelle on obtient le phosphomolybdate d'ammoniaque à l'état pur, et nous avons, en 1880, donné sa composition, absolument conforme à celle qui a été indiquée plus tard par M. A. Carnot.

De même, dès 1888-1889, nous avons fait connaitre le procédé Thilo, pour doser le phosphomolybdate d'ammoniaque par une liqueur titrée d'ammoniaque, que Pemberton a, plus tard, remplacée par la soude.

Nous sommes heureux de voir que nos résultats et nos expériences, datant déjà d'un certain nombre d'années, se trouvent pleinement confirmés, non seulement par les essais de M. Ledoux, mais par ceux de plusieurs autres chimistes, notamment par M. de Molinari, de Liège.

Nous donnons ici les titres de nos publications :

Dosage général de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque (*Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies*, 1893-1894, p. 152 ; 1896-97, p. 423).

Note sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque (*Compte rendu du 1er Congrès international de chimie appliquée de Bruxelles*, 1894, p. 40).

Dosage du phosphore et de l'arsenic par le nitromolybdate d'ammoniaque, par P. Champion et H. Pellet (*Bulletin de la Société chimique*, 1877, p. 6).

Dosage de l'acide phosphorique (*L'alcool et le sucre*, IIIe année, 1894).

Sur le dosage de l'acide phosphorique ; pesée directe du phosphomolybdate d'ammoniaque et étude du procédé Thilo (*Bulletin de l'Association belge des chimistes*, 1888-89, n° 9, p. 51 et 73).

Note concernant le dosage de l'acide phosphorique (*Revue de chimie analytique*, 1896, p. 289).

Dosage de l'acide phosphorique (*Annales de chimie analytique*, 1900, p. 244).

Etudes nouvelles sur les jus et pulpes de diffusion ; dosage de l'acide phosphorique dans les végétaux (Brochure parue en 1880, p. 63 et 209).

Nous ne saisissons pas les avantages que présente, pour M. Ledoux, une forte agitation mécanique durant 30 minutes, nécessitant un appareil spécial, comparée au chauffage au bain-marie bouillant, qui donne facilement et rapidement le précipité également pur de phosphomolybdate d'ammoniaque, lorsqu'on observe les indications que nous avons données pour éviter la précipitation de l'acide molybdique et qui sont, du reste, analogues à celles formulées par M. Ledoux pour la précipitation à froid.

Mais il est évident que, lorsqu'on est installé avec des appareils mécaniques, l'agitation peut remplacer parfaitement le chauffage.

Seulement nous craignons que, dans certains cas, surtout lorsqu'il y a beaucoup de fer et d'autres impuretés en dissolution, en présence de petites quantités d'acide phosphorique, l'agitation forte, pure et simple et à froid, ne soit pas suffisante, car, déjà à chaud, on n'a pas toujours le précipité complet par le mélange des liqueurs. Il faut arriver à l'emploi de quelques tours de main, également indiqués dans nos notes, pour avoir tout l'acide phosphorique rapidement précipité à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque pur.

Nous ajouterons un mot : si le phosphomolybdate d'ammoniaque est ainsi précipité à l'état pur, pourquoi indiquer encore la transformation en phosphate ammoniaco-magnésien, lequel donne, par calcination, du pyrophosphate de magnésie, qui est difficile à blanchir et avec lequel on dose l'acide phosphorique avec une moins grande approximation que sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, vu la différence des coefficients à appliquer ?

Nous croyons que, dans un avenir rapproché, la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien n'existera plus que pour le dosage de la magnésie. C'est, du reste, ce que nous faisons depuis plusieurs années, et nous nous en trouvons très bien, car véritablement, lorsqu'on veut avoir des résultats exacts et rapides avec

une matière quelconque, quelle que soit sa richesse, la méthode par titrage ou pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque est la seule qui soit pratique.

Dosage de l'argent dans les minerais sulfurés,

Par M. A. Hollard (1).

Il est d'usage, dans l'industrie, de séparer l'argent contenu dans les minerais sulfurés et dans les mattes par fusion de la matière, additionnée préalablement de litharge, avec des fondants appropriés et quelquefois du nitre ; le soufre est ainsi oxydé, et l'argent passe dans un culot de plomb qu'il ne reste plus qu'à coupeller. Cette méthode a pour elle l'avantage de la simplicité, mais elle est loin d'être parfaitement exacte, une petite quantité d'argent passant facilement dans les scories ; la coupellation, d'autre part, entraîne toujours des pertes par volatilisation et dissolution du métal dans la coupelle. Il est vrai que ces erreurs peuvent être compensées, jusqu'à un certain point, par une constante, mais c'est là un procédé sur les inconvénients duquel il est inutile d'insister.

La méthode par voie humide, telle que nous l'appliquons, est rapide et exacte. Elle permet de doser l'argent dans des minerais où ce métal est en si petite quantité qu'on ne le soupçonnerait même pas avec la méthode par voie sèche.

Le minerai est attaqué par un mélange d'eau régale et d'acide sulfurique, puis évaporé à sec : *le soufre s'élimine à l'état d'acide sulfureux*. On peut ainsi, avec une quantité relativement très faible de ce réactif, attaquer une quantité très forte de matière ; le résidu sec est repris par de l'acide nitrique contenant un peu d'acide chlorhydrique ; on filtre le chlorure d'argent insoluble, et on le réduit à l'état d'argent par électrolyse.

Nous allons indiquer comment nous appliquons ce procédé aux mattes de cuivre. Supposons qu'il s'agisse d'une matte très pauvre en argent ; nous en prendrons alors une quantité assez considérable, 100 grammes par exemple.

100 grammes de matte sont attaqués par un mélange de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et de 300 centimètres cubes d'eau régale (3 volumes 1/2 d'acide nitrique à 36° et 1 volume d'acide chlorhydrique à 22°). On évapore après l'attaque jusqu'à disparition presque complète des fumées blanches

(1) Ce travail a été également publié dans la *Revue de physique et de chimie* du 15 février 1901.

d'acide sulfurique, et on reprend par un mélange de 75 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'acide nitrique à 36°. On filtre la partie insoluble, qui contient tout l'argent avec très peu de silice; on la lave avec de l'eau chaude et on la redissout dans du cyanure de potassium ; on étend à 250 centimètres cubes. La solution doit contenir 2 p. 100 de cyanure de potassium ; on l'électrolyse avec un courant de 0,05 ampère; au bout de quelques heures, le précipité est complet.

Ce précipité pourrait être pesé, mais il est plus court de le dissoudre dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et de le titrer au sulfocyanure (méthode de Volhardt). Pour que la précision à laquelle conduit cette méthode dépasse celle que fournit la pesée, il faut déterminer la fin de la réaction, non pas, comme le dit Volhardt, par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique, mais par le retour, au moyen du nitrate d'argent titré, de cette coloration rouge à la coloration blanche du sulfocyanure d'argent. La netteté de ce dernier passage est, en effet, incomparablement plus grande.

On dissout donc l'argent dans 100 centimètres cubes environ d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique; on chauffe à l'ébullition après l'attaque, pour éliminer toute vapeur nitreuse. La solution refroidie est additionnée de 5 centimètres cubes d'alun de fer ammoniacal à 20 p. 100, puis d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à coloration rouge. On ajoute ensuite une solution titrée de nitrate d'argent (à 2 grammes d'argent par litre) jusqu'à ce que la coloration rouge passe au rose, puis, *brusquement*, au blanc. Les solutions titrées de sulfocyanure d'ammonium et de nitrate d'argent se correspondant exactement, il suffit de retrancher du nombre de centimètres cubes de sulfocyanure versés le nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent employés et de multiplier par 2 cette différence pour avoir le poids de l'argent en milligrammes.

Lorsque le minerai contient une quantité très notable de plomb, le chlorure d'argent se trouve noyé dans une grande quantité de sulfate de plomb, et sa dissolution dans le cyanure est difficile. Dans ce cas, il suffit, une fois que le résidu de l'évaporation a été repris par les acides nitrique et chlorhydrique, de dissoudre le sulfate de plomb dans la soude (la solution à 12° Baumé convient très bien), puis de continuer d'après les indications précédentes.

La galène peut être traitée très simplement lorsqu'on veut en

séparer l'argent. L'acide nitrique peut, en effet, la dissoudre entièrement.

Supposons le cas d'une galène pauvre en argent : 100 grammes sont attaqués par un mélange de 140 centimètres cubes d'acide nitrique et de 600 centimètres cubes d'eau. Il est inutile de filtrer le petit résidu non attaqué et composé principalement de silice. On ajoute quelques gouttes d'une solution saturée de chlorure de plomb au liquide porté à 80 degrés environ, et on maintient cette température jusqu'à ce que le précipité de chlorure d'argent soit bien rassemblé ; on filtre ; on dissout le chlorure d'argent, sur le filtre même, par le cyanure de potassium et on continue l'opération comme nous l'avons dit plus haut.

Le formol dans le lait,

Par M. A. Biltéryst, expert-chimiste à Bruxelles.

Le formol, comme agent de conservation du lait destiné à l'analyse, peut rendre de très grands services aux chimistes ; seulement il doit être employé avec précaution ; en effet, si l'on additionne le lait d'une quantité de formol trop considérable, il devient impossible de doser le beurre, soit par le procédé Gerber, soit par le procédé à l'éther de pétrole (1). Le formol *rend la caséine insoluble* dans l'acide sulfurique ou la potasse et la séparation du beurre n'a plus lieu.

Il peut en résulter de très graves erreurs, si l'on se contente de ces deux méthodes de dosage ; il faut, dans ce cas, recourir à l'extraction par l'éther ou par un autre dissolvant.

De nos essais nous pouvons conclure que 2 gouttes de formol pour 250 cc. de lait suffisent pour conserver du lait pendant 48 heures, temps plus que suffisant pour les besoins analytiques ; quand on emploie cette proportion de conservateur, le beurre peut être dosé par l'une ou l'autre des méthodes dont il est question ci-dessus.

Inutile d'ajouter que le dosage du lactose au polarimètre doit être exécuté sur un échantillon prélevé avant l'addition du formol.

(1) Voici ce procédé : 50 cc. lait sont additionnés de 4 cc. de solution concentrée de potasse caustique (100 gr. de KOH dans 100 cc. d'eau) ; on mélange ; on agite pendant 5 minutes avec 50 cc. exactement mesurés d'éther de pétrole ; on ajoute 50 cc. d'alcool à 95°, pour faire tomber la mousse ; on laisse reposer ; on décante 25 cc. d'éther de pétrole surnageant ; on évapore ; on pèse et on multiplie le résultat par 4, pour obtenir la quantité de beurre de 100 cc. de lait.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé Joulie pour le dosage de l'acidité urinaire; critiques de M. Gautrelet. — Nous avons publié dans ce Recueil (année 1898, page 54) une brève analyse du procédé proposé par M. Joulie pour le dosage de l'acidité urinaire. Quelques-uns de nos lecteurs nous ayant demandé de donner, sur cette méthode, des détails plus complets, nous revenons aujourd'hui sur ce sujet, et nous complétons cet article en signalant les critiques adressées par M. Gautrelet au procédé Joulie dans le *Bulletin des sciences pharmacologiques* de janvier 1901.

L'urine est généralement acide ; tous les auteurs l'admettent ; d'autre part, on sait que l'urine provient du sang ; alors, comment se fait-il que l'urine soit acide, alors que tous les physiologistes enseignent que le sang est alcalin ?

Le sang est-il vraiment alcalin ? une goutte de sang, déposée sur du papier rouge le tournesol, le ramène au bleu, mais cela prouve-t-il que le sang soit alcalin ? Nullement, puisque les bicarbonates, les phosphates alcalins, le borate de soude (qui sont des sels acides, susceptibles de se combiner avec de nouvelles quantités de bases) ramènent au bleu le papier rouge de tournesol. Les indications données par le tournesol n'ont donc aucune valeur. En réalité, l'alcalinité apparente du sang est due à des bicarbonates, les seuls sels à réaction alcaline au tournesol capables de coexister avec l'acide carbonique libre que contient toujours le sang, et M. Joulie admet, avec M. Gautrelet, que le sang est de composition chimique acide et de fonction physiologique acide.

L'acidité de l'urine, qui rougit le tournesol bleu, n'est évidemment pas la même que celle du sang ; l'urine est plus acide que le sang, et on ne saurait admettre, comme l'ont prétendu certains physiologistes, que le rein est un simple filtre ayant exclusivement pour fonction d'extraire du sang les principes qui ne sont plus utilisables pour l'économie.

Le phosphate disodique, en présence de l'eau et d'un excès d'acide carbonique, se transforme en phosphate monosodique ou phosphate acide. L'acide carbonique étant toujours en excès dans le sang, ce liquide contient nécessairement des phosphates acides de soude, de potasse et d'ammoniaque. Quant aux phosphates de chaux et de magnésie, ils ne peuvent s'y trouver qu'à l'état acide, sinon ils seraient insolubles. Ces divers phosphates monobasiques restent accompagnés des bicarbonates correspondants ; ces derniers sels étant moins solubles et moins dialysables que les phosphates acides, le rein en opère la séparation, faisant passer les phosphates acides dans l'urine, tandis que les bicar-

bonates restent dans le sang, au moins pour la plus grande partie. La faible quantité qui passe dans l'urine ne peut s'y maintenir, car, ici, l'acide carbonique n'étant plus en excès, la réaction inverse se produit, et les bicarbonates alcalins, réagissant sur les phosphates acides, reproduisent les phosphates bibasiques, en mettant en liberté leur acide carbonique ; ainsi s'explique la présence d'une faible quantité d'acide carbonique dans l'urine normale et la réaction de ces urines au tournesol, réaction qui n'est plus masquée, comme dans le sang, par la présence des bicarbonates alcalins.

Lorsque le sang est hyperacide, il prend une consistance visqueuse qui contribue à ralentir sa circulation, d'où résulte une diminution des oxydations et des échanges, en même temps qu'un ralentissement de la nutrition ; cet état favorise l'apparition de la gravelle urique ; il n'en est plus de même dans le cas d'hypoacidité du sang, laquelle produit une hypoacidité urinaire.

Ces faits démontrent l'intérêt que présentent les essais ayant pour but de déterminer le degré de l'acidité des urines.

Pour doser cette acidité et pour échapper aux causes d'erreur résultant de l'emploi de la soude ou de la potasse pour effectuer le dosage, M. Joulie se sert du sucrate de chaux, en l'absence de tout indicateur coloré. Il prend 10 gr. de chaux (du marbre) éteinte, qu'il délaye avec 100 cc. d'eau distillée ; d'autre part, il fait dissoudre 20 gr. de saccharose dans 100 cc. d'eau distillée ; il mélange les deux liqueurs ; après vingt-quatre heures de contact, il complète le litre et il filtre.

Il titre ensuite cette solution de sucrate de chaux au moyen de 20 cc. d'une solution décinormale d'acide sulfurique, en se servant d'une goutte de solution alcoolique de phénolphtaléine comme indicateur ; le titre de la liqueur doit être calculé assez fréquemment, parce que le sucrate de chaux s'altère à la longue. Soit A le nombre de cc. de solution de sucrate de chaux correspondant aux 20 cc. de solution décinormale d'acide sulfurique.

M. Joulie prend alors 20 cc. d'urine préalablement filtrée, dont il neutralise l'acidité au moyen de la solution de sucrate de chaux, qu'on laisse tomber goutte à goutte dans l'urine, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant après agitation ; on apprécie ce trouble en plaçant le matras devant une lumière ou en le mettant sur une feuille de papier noir. Soit B le nombre de cc. de solution de sucrate de chaux employée ; l'acidité de l'urine x sera donnée par l'équation suivante :

$$x = \frac{0,098 \times B \times 50}{A}$$

dans laquelle 0.098 représente la quantité d'acide sulfurique contenu dans 20 cc. de liqueur sulfurique décinormale.

M. Joulie exprime l'acidité en acide sulfurique, mais on peut aussi bien l'exprimer en acide phosphorique.

L'acidité urinaire, ainsi rapportée, d'abord, au litre d'urine, puis au volume d'urine émise dans un temps déterminé, ne donne qu'une indication bien vague au médecin ; le volume d'urine qu'émet un malade est très variable, et ce qui varie, c'est surtout la quantité d'eau entraînée ; les matières fixés de l'urine, qui constituent les véritables déchets organiques, sont bien moins variables ; ce qu'il est intéressant de connaître, aux yeux de M. Joulie, c'est la proportion d'acide contenue dans les déchets que l'urine tient en dissolution ; mais la détermination de la somme de ces matières fixes, c'est-à-dire de l'extrait sec, présente de sérieuses difficultés, que M. Joulie tourne en opérant de la manière suivante : il prend la densité de l'urine ; si l'urine ne contenait que de l'eau pure, sa densité serait égale à 1000, c'est-à-dire qu'un litre pèserait 1000 gr. ; lorsque l'urine a une densité supérieure à 1000, soit par exemple 1020, cela veut dire qu'un litre d'urine contient 1000 gr. d'eau et 20 gr. de matières fixes ; M. Joulie propose donc de prendre les deux derniers chiffres à droite du nombre représentant la densité de l'urine, ces deux derniers chiffres formant un nombre représentant l'éxcédent de densité de l'urine sur l'eau.

Avant de prendre ces deux derniers chiffres de droite, il est indispensable de faire la correction de la densité, pour la ramener au chiffre que présenterait cette dernière à la température de 4 degrés ; M. Joulie fait cette correction d'après le tableau suivant :

Température	correction	Température	correction	Température	correction
10 . .	0.252	19 . .	1.340	28 . .	3.669
10.5. .	0.299	19.5. .	1.640	28.5. .	3.809
11 . .	0.345	20 . .	1.741	29 . .	3.949
11.5. .	0.398	20.5. .	1.847	29.5. .	4.089
12 . .	0.451	21 . .	1.953	30 . .	4.230
12.5. .	0.510	21.5. .	2.062	30.5. .	4.401
13 . .	0.570	22 . .	2.172	31 . .	4.572
13.5. .	0.635	22.5. .	2.285	31.5. .	4.743
14 . .	0.701	23 . .	2.399	32 . .	4.914
14.5. .	0.770	23.5. .	2.516	32.5. .	5.085
15 . .	0.840	24 . .	2.633	33 . .	5.256
15.5. .	0.919	24.5. .	2.756	33.5. .	5.427
16 . .	0.998	25 . .	2.880	34 . .	5.598
16.5. .	1.083	25.5. .	3.007	34.5. .	5.769
17 . .	1.169	26 . .	3.134	35 . .	5.940
17.5. .	1.257	26.5. .	3.265	35.5. .	6.111
18 . .	1.346	27 . .	3.397	36 . .	6.282
18.5. .	1.443	27.5. .	3.533	36.5. .	6.453

Si l'urine dont on doit déterminer l'acidité contient du sucre, sa densité se trouve augmentée d'une quantité qui doit être retran-

chée ; d'après les calculs de M. Joulie, il faut déduire de l'excédent de densité de l'urine 0 gr. 4 par gramme de sucre rapporté au litre.

La densité observée ayant été corrigée, M. Joulie prend donc les deux derniers chiffres de droite, et il rapporte au nombre formé par ces deux chiffres, l'acidité de l'urine, qu'il multiplie par 100 ; si l'acidité est de 1 gr. 7225, par exemple, et si la densité corrigée est de 18,741, le rapport de l'acidité à l'excédent de densité est $\frac{172,25}{18,741} = 9.191$.

D'après M. Joulie, le rapport serait compris entre 4 et 5 pour l'urine normale.

Quant au choix de l'urine à analyser, M. Joulie prend l'urine émise le matin, qui, dit-il, échappe à l'influence perturbatrice des ingesta et qui représente, selon lui, l'urine du sang.

Nous allons aborder maintenant les critiques de M. Gautrelet, lesquelles consistent à réfuter certaines assertions de M. Joulie.

Tout d'abord, M. Joulie rejette les solutions de potasse ou de soude pour le dosage de l'acidité urinaire, sous prétexte que ces solutions absorbent une certaine quantité de l'acide carbonique de l'air, ce qui contribue à abaisser leur titre alcalin. Pour répondre à cette objection, M. Gautrelet fait remarquer que l'acide carbonique est un acide faible, qui est déplacé par tous les acides libres et par tous les composés acides. Si l'on prend des composés organiques faiblement acides, comme les acides amidés (l'urobiline ou l'uroérythrine, par exemple), on constate que, si l'on ajoute à ces composés, qui rougissent très faiblement le papier de tournesol, une solution de carbonate de soude neutre, celle-ci masque la réaction indicatrice de la fonction acide.

D'après M. Gautrelet, l'absorption d'une proportion quelconque d'acide carbonique par une solution titrée de soude ou de potasse n'offre aucun inconvénient pour le titrage acidimétrique d'une urine ; il en offre si peu que M. Gautrelet dose l'acidité urinaire à l'aide d'une solution de carbonate neutre de soude, avec lequel aucune erreur n'est à craindre, étant donné que ce sel est décomposé par tous les acides libres, les sels acides et les acides amidés qui se trouvent dans l'urine.

Quant à la substitution d'une solution de sucrate de chaux aux solutions de potasse ou de soude, M. Gautrelet ne la trouve pas très heureuse, puisque, de l'aveu même de M. Joulie, cette solution de sucrate de chaux est très altérable.

M. Joulie adresse encore un autre reproche à la technique uro-acidimétrique consistant à se servir, pour marquer le terme de la réaction, d'indicateurs colorés, tels que le tournesol et la phénolphtaléine.

A ce sujet, M. Gautrelet fait remarquer que personne n'admet l'emploi de la phénolphtaléine dans les dosages d'acidité urinaire,

depuis que M. Huguet a montré les inconvénients de cet indicateur ; mais il n'en est pas de même du tournesol, à la condition d'en faire usage dans les conditions indiquées par Bogomoloff, qui a constaté que, lorsque les acides libres et les sels acides de l'urine (phosphates et urates) sont saturés, le tournesol rouge vire au bleu, tandis que, au même moment, la même liqueur fait rougir le papier bleu du tournesol, l'acidité qui produit ce virage étant celle qui appartient aux acides amidés.

Pour obtenir la saturation de l'acidité totale de l'urine, c'est-à-dire de l'acidité provenant des acides libres, des sels acides et des acides amidés, il faut continuer l'addition de la liqueur alcaline jusqu'à ce que le liquide ne rougisse plus le papier bleu de tournesol.

Et alors M. Gautrelet critique l'emploi du sucrate de chaux que propose d'employer M. Joulie, en prenant, pour terme de la réaction, le trouble qui se produit dans la liqueur.

Des expériences auxquelles s'est livré M. Gautrelet, il résulte que l'urine, dans laquelle l'acidité est neutralisée par le procédé Joulie, rougit encore assez fortement le papier bleu de tournesol, ce qui prouve que l'acidité totale n'est pas neutralisée.

Si l'on dose l'acidité d'une urine par le procédé Joulie, d'une part, et que, d'autre part, on dose, par de bons procédés, l'acide urique et l'acide phosphorique, on constate que les chiffres obtenus par le procédé Joulie correspondent soit à la somme du tiers de l'acide phosphorique avec la moitié de l'acide urique, soit à la somme des deux tiers de l'acide phosphorique avec la même moitié de l'acide urique, ce qui prouve que, dans le procédé Joulie, le sucrate de chaux sature tantôt un, tantôt deux équivalents de l'acide phosphorique des phosphates alcalins acides, et toujours un équivalent d'acidité pour les urates acides.

Le dosage de l'acidité urinaire par le sucrate de chaux donne donc des résultats inconstants, parce que la saturation d'un ou deux équivalents des phosphates acides dépend de la présence simultanée d'acides libres ; d'ailleurs, quand même les résultats seraient constants, ils seraient trop faibles de l'acidité afférente aux acides amidés, et, en cas d'acides libres, de l'acidité afférente à ces mêmes acides libres, en plus de celle dépendant des acides amidés.

Dosage des composés sulfurés et des hyposulfites dans les eaux minérales. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus* du 4 mars 1901, p. 318). — L'auteur rappelle les discussions relatives à la nature des composés sulfurés existant dans les eaux thermales et pense démontrer que ces composés sont des monosulfures alcalins (presque toujours de sodium), accompagnés de sulfhydrates, s'il existe simultanément de l'acide carbonique, et

d'un peu d'hyposulfites, thionates et sulfates, si l'oxygène est intervenu (eaux sulfureuses dégénérées). L'auteur rappelle également sa méthode de dosage des sulfures solubles ou décomposables par les acides minéraux, consistant à entraîner à 60 degrés et à l'abri de l'air l'hydrogène sulfuré par un courant d'acide carbonique et à le recevoir dans une solution de sulfate d'argent à demi saturée et à peser le sulfure d'argent formé. Le poids de sulfure d'argent, multiplié par 0,129, donne celui du soufre.

En distillant une solution à 0,1 ou 0,2 p. 100 de monosulfure de sodium dans le vide vers 20 ou 30 degrés et recueillant le gaz dans du sulfate d'argent, il n'y a pas trace de précipité, même avec une solution 20 fois plus concentrée, sauf en présence d'un courant d'acide carbonique. D'autre part, une solution de monosulfure alcalin, additionnée d'hydrogène sulfuré en quantité suffisante ou supérieure pour former le sulfhydrate, et distillée dans le vide, laisse passer la totalité de l'hydrogène sulfuré.

L'auteur propose la méthode suivante :

Un ballon de verre de 250 cc. environ est bouché par un bouchon à deux trous, dont chacun est traversé par un tube courbé à angle droit et muni d'un bout de caoutchouc pouvant être fermé par une pince.

L'un de ces tubes plonge jusqu'au fond du ballon, tandis que l'autre communique avec un barbotteur Cloez suivi d'un laveur, remplis tous deux au tiers d'une solution de sulfate d'argent à demi saturée. On fait le vide dans tout l'appareil, puis on adapte au caoutchouc d'entrée un tube demi-capillaire plongeant dans la solution sulfureuse, et, après avoir entr'ouvert la pince d'entrée, on aspire une quantité suffisante de liquide, qu'on mesure après avoir refermé la pince. On distille alors vers 30 degrés le vingtième de la solution ; la totalité de l'hydrogène sulfuré est déplacée ; si même il y a eu une légère dissociation des sulfures par l'acide carbonique existant dans l'eau, elle cesse dans le vide, dans l'état même où elle était dans l'eau.

L'hydrogène sulfuré enlevé, on ferme les deux pinces ; on recueille le sulfure d'argent ; on le sèche et on le pèse. Le poids trouvé, multiplié par 0,137, donne l'hydrogène sulfuré. Dans les eaux minérales naturelles, l'hydrogène sulfuré libre ainsi obtenu provient de la décomposition, par l'acide carbonique, d'une partie du monosulfure de sodium existant. Le poids du sulfure d'argent, multiplié par 0,3145, donne celui du sulfure de sodium primitif correspondant.

On replace alors une nouvelle quantité de sulfate d'argent dans le barbotteur ; on refait le vide, et, ouvrant la pince d'entrée, on fait passer un courant d'acide carbonique exempt d'oxygène. Le soufre des monosulfures passe à l'état d'hydrogène sulfuré. Il faut avoir soin de ne pas dépasser 30 degrés, afin d'éviter la réaction du soufre libre, s'il existe des polysulfures, cette réaction pou-

vant donner de l'hyposulfite, des polysulfures et de nouveau de l'hydrogène sulfuré.

Pour 100 cc. de solution contenant surtout à l'état de tétrasulfure de sodium : soufre total, 0,4939 ; soufre du monosulfure, 0,0120, on a obtenu : soufre mis en liberté par l'acide carbonique dans le vide, 0,0122.

Il reste alors dans le ballon le soufre des polysulfures et les hyposulfites. On titre ces derniers par la solution d'iode, si la température de 30 degrés n'a pas été dépassée.

Le soufre des polysulfures forme un trouble blanchâtre ; on le rassemble en acidulant faiblement et faisant bouillir ; on filtre et on dissout le précipité dans AzO^3H fumant, et on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum. On peut également, dans la liqueur finale, doser le soufre de la façon suivante : on verse dans cette liqueur un peu d'acétate de zinc et on porte à l'ébullition ; le précipité filtré est oxydé par AzO^3H et on précipite le soufre à l'état de sulfate. Dans la liqueur filtrée et refroidie, on titre les hyposulfites à la façon ordinaire.

La méthode décrite permet donc de séparer successivement le soufre de l'hydrogène sulfuré ou des sulfhydrates, des sulfures alcalins fixes, des polysulfures ; enfin les hyposulfites. Les éléments sulfurés d'une eau minérale peuvent être dosés exactement en quelques heures.

L. L.

Dosage de petites quantités de mercure. — M. P. GUIGUES (*Journal de pharmacie et de chimie*, 15 mai 1901, p. 454). — L'auteur, ayant eu à rechercher le mercure dans un cas d'intoxication par un vin et n'ayant pas obtenu de dépôt de mercure sur la lame de cuivre fraîchement décapée, a essayé le procédé Ludwig, qui lui a donné de bons résultats.

Voici le mode opératoire qu'il a suivi :

On ajoute 2 à 3 gr. de poudre de zinc à 100 cc. de vin et on chauffe pendant quelques minutes à 60 degrés environ ; on laisse reposer pendant deux jours, en agitant de temps en temps; on filtre ; le dépôt est lavé à l'eau distillée et séché à 90 degrés ; on sépare la poudre de zinc du filtre, et on l'introduit dans un tube à analyses fermé à un bout ; on place un tampon d'amiante, 2 à 3 centimètres d'oxyde de cuivre fraîchement calciné, 2 centimètres de poudre de zinc et un second tampon d'amiante. Audessus de ce tampon, on étire le tube, de façon à l'amener à 1 millimètre de section environ et 25 centimètres de longueur.

On chauffe sur la grille à analyses, en commençant par le zinc pur, et, de proche en proche, on arrive au zinc provenant du traitement du liquide, en évitant la fusion du métal. Les vapeurs

empyreumatiques sont détruites par l'oxyde de cuivre, et l'opération marche bien, sans donner de fumées venant souiller le tube. En appliquant ce procédé, l'auteur a obtenu un globule de mercure qu'il a conservé comme pièce à conviction, et un autre globule, qu'il a transformé en iodure mercurique. L'essai à blanc des réactifs avait donné un résultat négatif.

L'auteur a essayé sur le reste du vin (250 cc.) de faire le dosage du mercure, et, bien qu'il ait eu à subir des pertes accidentelles, il a obtenu encore 0,001 de mercure, sous forme d'un globule très visible, qu'il a pesé par différence entre le poids du tube avant et après volatilisation du métal. L'auteur a alors essayé de rechercher comment ce mercure avait été introduit dans le vin, et, pour cela, il a lavé à grande eau un flacon ayant contenu de la liqueur de Van Swieten ; il y a versé ensuite 250 cc. de vin, sur lesquels il a recherché et dosé le mercure. Ce liquide contenait 0,044 par litre de mercure, qui devait se trouver dans le vin à l'état de tartrate.

L. L.

Réaction caractéristique de l'acide phénique. — M. MANSEAU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'avril 1901). — La réaction que propose M. Manseau s'est produite alors qu'il préparait un médicament plus connu à l'étranger qu'en France, destiné à être employé en aspirations pour le traitement du coriza, désigné sous le nom d'*olfactif d'Hagner* et composé d'acide phénique, d'ammoniaque, d'alcool camphré et de teinture d'iode. En mélangeant ces diverses substances, M. Manseau a constaté la formation d'une coloration verte.

M. Manseau a fixé les conditions de cette réaction ; on peut opérer de la manière suivante : on prend dans un tube quelques cristaux d'acide phénique pur, qu'on dissout dans 1 cc. d'alcool à 90° ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pure, puis de la teinture d'iode ; l'iode disparaît d'abord rapidement, puis plus lentement, et, finalement, on voit se produire une coloration vert-d'eau persistante à froid, même à chaud, ou par addition d'acide chlorhydrique.

Cette réaction est caractéristique de l'acide phénique ; dans les mêmes conditions, la créosote de hêtre et le gaïacol donnent une coloration brun-verdâtre (pour la créosote, cette coloration se rapproche d'autant plus du vert que la créosote est plus riche en phénol) ; le thymol, une coloration rouge-brique ; la résorcine, une coloration analogue à celle du vieux cognac ; le naphtol, une coloration jaune-citron ; la pyrocatéchine, une coloration cachou ; le pyrogallol, une coloration noire ; l'hydroquinone, une coloration rouge-brun ; l'orcine, une coloration violette ; l'acide salicylique, une coloration jaune-verdâtre, passant au brun avec formation de précipité.

La réaction n'est nette qu'à la condition d'ajouter l'alcool, l'ammoniaque et l'acide dans l'ordre indiqué. En présence de la soude ou de la potasse, on n'observe pas de coloration vert-d'eau, mais une coloration jaunâtre, avec formation d'un précipité. Il est indispensable d'opérer en milieu alcoolique.

Cette réaction permet de contrôler la pureté des créosotes de houille.

Dosage de la saccharine dans les matières alimentaires. — M. DEFOURNEL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er juin 1901, p 512.) L'auteur rappelle que la transformation de la saccharine en acide salicylique n'est pas théorique et ne peut servir à un titrage colorimétrique à l'aide des sels de fer et de solutions titrées.

Il rappelle le procédé de Girard, consistant à obtenir la fluorescéine par réaction du résidu éthéré sur la résorcine et SO^4H^2. Cette fluorescéine ne peut être titrée colorimétriquement avec des solutions obtenues en partant de poids connus de saccharine, car l'intensité de la coloration obtenue varie suivant les conditions de l'expérience et suivant les quantités relatives de SO^4H^2 et de résorcine.

L'auteur base son procédé sur la réaction de la saccharine sur l'ammoniaque, réaction qui donne directement à froid, par simple contact, le sel ammoniacal très soluble dans l'eau et décomposable par l'hypobromite de sodium. Du volume d'azote dégagé, on déduit la quantité de saccharine. Voici le mode opératoire suivi : 250 cc. du liquide à examiner sont introduits dans une boule à robinet. On acidule fortement avec SO^4H^2 au dixième et on épuise trois fois, en prenant chaque fois 50 cc. d'un mélange à parties égales d'éther ordinaire et de ligroïne légère ; ce mélange a l'avantage de ne pas dissoudre certains acides organiques.

Ces trois liquides obtenus sont réunis et lavés à l'eau distillée, qui entraîne les acides étrangers, sans dissoudre la saccharine. La solution est alors évaporée, et le résidu est saturé par l'ammoniaque, dont on chasse l'excès au bain-marie. On reprend alors par quelques cc. d'eau distillée, et on dose l'azote à l'uréomètre.

Le volume d'azote, évalué en dixièmes de cc. et divisé par le facteur 8,9, indique, en centigrammes, le poids de saccharine dans la prise d'essai.

La méthode s'applique dans tous les cas, et l'auteur a reconnu qu'elle est exacte pour une quantité minima de 0 gr. 03 de saccharine.

L. L.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination de la chaux et de la magnésie dans les eaux ordinaires et minérales. — M. L. W. WINKLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, 40, 2, p. 82). — L'auteur, en perfectionnant l'essai hydrotimétrique, est arrivé à doser dans l'eau la chaux et la magnésie. Voici les observations qui servent de base à sa méthode.

Lorsqu'on ajoute de l'oléate de potassium à une eau renfermant des sels de chaux et de magnésie, en présence du sel de Seignette et d'un peu de potasse caustique, les sels de chaux sont les seuls qui se transforment en oléate de chaux. Les sels de magnésie ne sont pas décomposés. Mais si l'on ajoute de l'oléate de potassium à la même eau, en présence du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque, la magnésie se transforme en oléate.

On reconnaît que la transformation en oléates est complète lorsque, par l'agitation, il se produit de la mousse qui persiste pendant plusieurs minutes. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a un très petit excès d'oléate de potassium dans le liquide soumis à l'analyse. Les sels de chaux réagissent rapidement sur l'oléate de potassium ; il n'en est pas de même des sels de magnésie. Le titrage ne devra donc être considéré comme terminé que si la mousse a persisté au moins pendant 5 minutes.

Aussi bien dans le cas où l'on titre la chaux seule, que dans celui où l'on titre les deux terres alcalines, il faut opérer en solution alcaline. La fin de la réaction est ainsi très nette, car la dissociation de l'oléate de potassium par l'eau se trouve empêchée par l'alcali.

Voici une description pratique du procédé tel que l'auteur l'emploie.

Donnons d'abord la composition des différentes liqueurs.

1° *Solution de sel de Seignette et de potasse.* — Faire dissoudre 6 gr. de potasse pure en plaques et 100 gr. de sel de Seignette pur cristallisé dans 500 cc. d'eau distillée. Pour contrôler la pureté du réactif, au point de vue de la chaux et de la magnésie, on prélève 5 cc. de la liqueur, et on étend à 100 cc. avec de l'eau distillée, puis on ajoute 0 cc. 1 de la solution alcoolique d'oléate de potassium (La composition de cette liqueur est donnée plus loin). L'agitation doit produire une mousse abondante.

2° *Solution de chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacale.* — A une solution aqueuse de 10 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque on ajoute 100 cc. d'une solution ammoniacale à 10 p. 100 et on étend à 500 cc. On examine cette liqueur comme la précédente, pour contrôler sa pureté.

3° *Solution de chlorure de baryum marquant 100 degrés hydrotimétriques.* — Dissoudre 4 gr. 363 de chlorure de baryum pur cristallisé ($BaCl^2 + 2H^2O$) dans l'eau distillée, de manière à avoir un litre.

4° *Solution alcoolique d'oléate de potassium.* — 1 cc. de cette liqueur devra marquer 1 degré hydrotimétrique avec 100 cc. d'une solution calcaire. La chaux contenue dans cette solution sera donc équivalente à 1 degré hydrotimétrique.

Pour préparer la liqueur, on verse dans un flacon 15 cc. d'acide oléique pur du commerce ; on ajoute 600 cc. d'alcool à 90-95° et 400 cc. d'eau distillée ; on dissout, dans le liquide encore trouble, 4 gr. de potasse caustique pure ; après 2 ou 3 jours, on filtre ; on étend le liquide filtré avec un mélange d'eau et d'alcool (6 vol. d'alcool à 90-95 et 4 vol. d'eau), de sorte que 1 cc. de la solution alcoolique marque 1 degré hydrotimétrique avec la chaux contenue dans 100 cc. d'eau. Pour déterminer le titre de la solution alcoolique d'oléate de potassium, on verse exactement 10 cc. de la solution n° 3 dans un flacon bouché à l'émeri de 200 cc., et on étend avec de l'eau distillée à 95 cc. ; puis on ajoute 5 cc. de solution n° 1. On fait couler dans cette liqueur, à l'aide d'une burette graduée, la solution alcoolique d'oléate. On agite après l'addition de quelques gouttes du liquide de la burette et on examine si la mousse persiste. On recommence la même opération, jusqu'à ce que la mousse persiste pendant quelques minutes. On lit le nombre de cc. employés et on étend la liqueur alcoolique de la quantité nécessaire du mélange d'eau et d'alcool (1).

Après avoir rendu la liqueur bien homogène par l'agitation, on procède à un nouvel essai. Cette fois, si l'on a bien opéré, il faudra employer exactement 10 cc. de liqueur oléo-potassique, en se plaçant dans les conditions précédentes.

On conserve la liqueur dans un flacon muni d'un bouchon de verre. Il est nécessaire de contrôler la solution avant chaque série d'essais.

Avant de déterminer exactement la quantité de chaux contenue dans une eau, on fera d'abord l'essai préliminaire suivant :

10 cc. de l'eau à examiner sont étendus à 100 cc. ; on ajoute de 2 à 3 cc. de solution n° 2, et on fait couler dans le liquide de la liqueur oléo-potassique jusqu'à formation d'une mousse persis-

(1) Si l'on a trouvé, par exemple, qu'il faut 8 cc. de liqueur alcoolique, on devra ajouter 2 cc. du mélange d'eau et d'alcool pour ramener les 8 cc. à la dilution voulue. Si le volume total est de 1000 cc., le calcul suivant donnera la quantité du mélange d'eau et d'alcool qu'il faudra ajouter.

$$x = \frac{2 \times 1000}{8} = 250$$

Il faudra donc ajouter 250 cc. aux 1000 cc. primitifs pour avoir une liqueur normale. — (*Note du traducteur.*)

tante. En multipliant par le nombre de cc. employés, on a le degré approximatif de l'eau examinée. Si la dureté de l'eau dépasse 10 degrés, on l'étendra de telle sorte que son degré soit ramené environ à 10 degrés.

On pourra, dans ces conditions, faire une détermination hydrotimétrique exacte de la chaux et de la magnésie.

Pour la chaux, on prend 100 cc. de l'eau à examiner, ramenée au degré hydrotimétrique 10 par l'essai précédent; on ajoute 5 cc. de la solution n° 1 et l'on titre à la manière ordinaire. En multipliant par 7,143 le degré hydrotimétrique de l'eau, on a, en milligrammes, la quantité de calcium contenu dans 1 litre d'eau.

Pour la magnésie, on détermine à la fois la chaux et la magnésie, et la différence entre le degré hydrotimétrique obtenu ainsi et celui fourni par la chaux donne le degré hydrotimétrique de la magnésie.

On verse 100 cc. de l'eau dont le degré à été ramené à 10 degrés dans un flacon de 400 cc. et on étend encore de 100 cc. d'eau distillée. On ajoute 5 cc. de solution n° 2 et l'on verse de la liqueur hydrotimétrique jusqu'à ce que la mousse persiste pendant 5 minutes. La différence entre les deux degrés hydrotimétriques doit être diminuée de 1/4 pour avoir le degré hydrotimétrique de la magnésie. Celui-ci, multiplié par 4,357, donne, en milligrammes, la proportion de magnésium contenu dans un litre d'eau.

L'auteur, pour démontrer l'exactitude de son procédé, a fait des essais comparatifs par pesée et par l'hydrotimétrie; les résultats qu'il a obtenus ont été concordants.

Voici trois analyses comparatives de 3 eaux de source différentes.

Dans un litre d'eau, on a trouvé :

	CALCIUM		MAGNÉSIUM	
	par la pesée gr.	par l'hydrotimétrie gr.	par pesée gr.	par l'hydrotimétrie gr.
1	0.1285 — 0.1272	0.1249 0.1260 0.1266	0.0454 — 0.0453	0.0460 0.0458 0.0453
2	0.2932 — 0.2922	0.2911 0.2914 0.2937	0.0652 — 0.0661	0.0672 0.0682 0.0688
3	0.0652 — 0.0646	0.0646 0.0654 0.0644	0.0232 — 0.0235	0.0239 0.0243 0.0239

J. W.

Essai du minium. — M. A. JORISSEN (*Journal de pharmacie de Liège* de mars 1901). — Les divers procédés en usage pour l'essai du minium consistent à transformer ce minium en oxyde puce et à réduire ensuite ce dernier par un réactif approprié, de façon à pouvoir dissoudre entièrement les oxydes de plomb dans AzO^3H ; les substances réductrices ordinairement employées sont l'acide oxalique et le sucre.

M. Jorissen propose de substituer à l'emploi de ces substances celui de l'eau oxygénée. Voici, d'ailleurs, le mode opératoire qu'il préconise : on traite 2 gr. 5 de minium par 20 cc. d'AzO^3H dilué (1 partie d'acide à 1,39 pour 4 parties d'eau), et on agite ; le minium étant transformé ainsi en oxyde puce, on ajoute peu à peu, et en agitant, de l'eau oxygénée ; quelques gouttes suffisent pour faire disparaître en peu de temps l'oxyde puce. Si le minium est exempt de colcothar, de brique pilée, de sable, de sulfate de baryte, on obtient, en quelques minutes, une solution limpide ou à peu près limpide.

Dosage rapide de l'acide phosphorique soluble dans les superphosphates. — M. L. V. SZELL (*Die landwirts. Vers. Stat.*, 1901 ; T. LV, p. 325). — L'auteur a étudié les différentes méthodes employées pour le dosage, dans les superphosphates, de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et il conseille l'emploi du procédé suivant :

L'échantillon est passé dans un tamis en porcelaine ayant des trous de 3 millim.; on mélange le tout; on triture intimement 20 gr. de superphosphate avec de l'eau, de manière à former une bouillie épaisse, qu'on dilue ensuite lentement avec de l'eau. On décante le liquide dans une fiole de un litre et on répète 4 ou 5 fois l'épuisement du résidu ; finalement, la partie insoluble est introduite également dans le flacon jaugé. Celui-ci est rempli à peu près jusqu'au trait, agité pendant un quart d'heure à une demi-heure au moyen d'un appareil à agitation. On complète ensuite à un litre et on filtre sur un double filtre. Si l'on ne dispose pas d'appareil à agitation mécanique, on laisse en contact pendant 1 à 2 heures en agitant souvent. On prélève 50 cc. du filtratum, auxquels on ajoute, en agitant continuellement, autant de liqueur citrique (300 gr. d'acide citrique dissous dans un litre d'ammoniaque à 24 p. 100, le tout complété à 3 litres avec de l'eau) qu'il est nécessaire pour redissoudre le précipité primitivement formé, puis on ajoute le dixième de la quantité de liqueur de citrate déjà employée. En agitant toujours, on ajoute, en une seule fois, 25 cc. de mixture magnésienne (55 gr. de chlorure de magnésium et 70 gr. de chlorure d'ammonium dissous dans 650 cc. d'eau ; la solution est complétée à un litre avec de l'ammoniaque D = 0.96). Après 6 à 12 heures de repos, ou, si l'on travaille avec un appareil à agitation mécanique, après une agitation de un

quart d'heure à 1/2 heure et deux heures de repos, on filtre. On lave à l'eau ammoniacale à 25 p. 100, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du chlore. Le précipité et le filtre sont ensuite chauffés ensemble à basse température dans un creuset en platine, pendant une demi-heure, pour produire la carbonisation du filtre. On calcine ensuite plus fortement, et on termine au chalumeau pour obtenir un résidu blanc. On peut, dans le même but, employer l'acide azotique à la manière ordinaire.

E. S.

Recherche de l'arsenic dans les bières. — M. CHAPMANN (*The Analyst*, 1901, p. 8). — De nombreux accidents d'empoisonnements, occasionnés par certaines bières, s'étant produits en Angleterre, l'auteur croit intéressant de signaler le procédé qui lui a permis de retrouver l'arsenic dans celles-ci.

300 à 500 cc. de bière sont placés dans un récipient, puis acidifiés avec quelques gouttes d'HCl et chauffés au bain de sable jusqu'à élimination complète de l'alcool. On ajoute ensuite au liquide restant à peu près le cinquième de son volume d'HCl, puis on suspend dans celui-ci, au moyen d'un fil de cuivre, une petite pièce carrée de toile métallique en cuivre ayant 2 centimètres de côté. Si, au bout d'une heure d'une ébullition peu active, la toile métallique conserve son éclat, on peut être assuré que la bière ne contient pas d'arsenic ou que la proportion de ce toxique est moindre de 1 pour 1.000.000.

Si, au contraire, le cuivre a perdu sa couleur propre, on le retire du becher ; on le lave dans un courant d'eau, puis avec de l'alcool, et finalement avec de l'éther ; on le sèche ensuite en le chauffant au-dessus d'une petite flamme. La toile métallique de cuivre est repliée plusieurs fois, de façon à pouvoir être introduite dans un tube de verre de petite section, fermé par un bout et d'une longueur d'environ 5 centimètres.

Le tube est placé dans la position horizontale et on porte au rouge la partie qui contient la toile de cuivre. Dans ces conditions. il se forme un sublimé annulaire d'acide arsénieux très caractéristique. Si la proportion en est très faible et que l'œil ne puisse le différencier, on peut se servir d'un microscope muni d'un objectif suffisant.

Les cristaux sont rarement octaédriques, mais plutôt tétraédriques, et. dans le cas de très petites quantités d'arsenic, on ne perçoit que de très petites formes triangulaires.

H. C.

Méthode nouvelle de dosage de l'aldéhyde formique. — M. E. RIEGLER. (*Zeits. f. analyt. Chimie*, 1901. p. 92). — La méthode est basée sur une réaction très simple :

lorsqu'on met en présence du sulfate d'hydrazine et de l'acide iodique, la totalité de l'azote se dégage

$$5(Az^2H^4H^2SO^4)+4HIO^3=5Az^2+12H^2O+5H^2SO^4+4I$$

D'autre part, l'aldéhyde formique forme une combinaison avec le sulfate d'hydrazine (hydrazone) et ce nouveau composé n'est pas attaqué par l'acide iodique, ou, du moins, il n'est attaqué que très lentement. Dès lors, si l'on mesure le volume de l'azote dégagé par une quantité déterminée de sulfate d'hydrazine sous l'influence de l'acide iodique, et si l'on répète la même opération avec les mêmes proportions des deux réactifs en présence d'aldéhyde formique, la différence entre les volumes gazeux représente l'azote de l'hydrazine correspondant à l'aldéhyde formique. La formule $(V-v)$ 2.7 donne en milligr. le poids de l'aldéhyde formique.

Exemple : 20 cc. d'une solution de sulfate d'hydrazine à 1 p. 100 donnent 34 cc. 3 d'azote (à 0 degré et à 760 mm).

On répète la même opération en présence de 10 cc. d'une solution de formaldéhyde. Le volume obtenu n'est plus que de 2 cc. 3. On aura donc (34.3 − 2.3).2.7 = 864 milligr. d'aldéhyde formique.

On emploie, pour les essais :

1° Une solution de 1 gr. de sulfate d'hydrazine dans 100 cc. d'eau distillée.

2° Une solution de 5 gr. d'acide iodique pur cristallisé dans 50 cc. d'eau distillée.

L'appareil dont se sert l'auteur est l'azotomètre Knop-Wagner. J. W.

Nouveau procédé de dosage de l'acétone dans les urines. — M. E. RIEGLER (*Zeit. f. analyt. Chimie*, 1901, *p.* 94). — Le principe sur lequel repose cette méthode a déjà été utilisé par Strache pour la détermination de l'oxygène carboxylique dans les aldéhydes et les cétones.

Lorsqu'on fait agir de la phénylhydrazine ($C^6H^5AzHAzH^2$) sur une solution bouillante de liqueur de Fehling, tout l'azote est mis en liberté, tandis qu'il se forme de la benzine et du phénol. En présence de l'acétone, la phénylhydrazine forme une combinaison, l'acétonhydrazone, laquelle n'est plus décomposée par la liqueur de Fehling.

$$CH^3-CO-CH^3+H^2Az-AzH.C^6H^5=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=Az-AzH-C^6H^5+H^2O$$

Pour appliquer cette réaction, l'auteur, au lieu d'employer de la liqueur cupro-potassique ordinaire, se sert d'une solution alcaline de cuivre qui décompose déjà à froid la phénylhydrazine. L'appareil employé pour ces expériences est l'azotomètre Knop-Wagner.

Les solutions nécessaires sont les suivantes :

a) Une solution de 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine dans 50 cc. d'eau distillée. Si la liqueur est trouble, il faut la filtrer.

b) Une solution de 15 gr. de sulfate de cuivre dans 100 cc. d'eau distillée.

c) Une solution de 15 gr. de soude en plaques dans 100 cc. d'eau.

La différence entre les volumes gazeux, avant et après addition d'acétone, permet de calculer la proportion d'acétone.

A 28 parties d'azote correspondent 48 parties d'acétone et à 1 cc. d'azote mesuré à 0 degré et à 760 millimètres correspondent 2 milligr. 6 d'acétone.

Donc, en multipliant la différence des volumes (V — *v*) par 2.6, on a en milligr. la proportion d'acétone contenue dans le volume de liquide soumis à l'analyse.

On emploie, pour chaque essai, 10 cc. de solution *a*, 10 cc. de solution *b*, et 10 cc. de solution *c*, et on dilue la solution *a* dans 40 cc. d'eau distillée. J. W.

Dosage de la strychnine dans les préparations de noix vomique. — MM. FARR et WRIGHT (*Chemiker Zeit.*, 1900, p. 727.). — Des nouvelles recherches des auteurs, il résulte que l'opinion de Dunstan et Short, d'après laquelle, dans une solution sulfurique de strychnine et de brucine, la strychnine est totalement précipitée, à l'exclusion complète de la brucine, par addition d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5 p. 100, n'est pas exacte, attendu que la strychnine est incomplètement précipitée et qu'elle retient de la brucine. Par suite de la solubilité du ferrocyanure de strychnine dans l'eau sulfurique, on peut, notamment en été, éprouver une perte de strychnine de 5 à 10 p. 100. Cependant, le dosage pourra être assez exact, si l'on observe soigneusement les conditions suivantes :

1° On ne doit pas opérer sur plus de 5 cc. d'extrait fluide ou 30 cc. de teinture.

2° Pour les lavages, on doit employer 200 cc. d'eau sulfurique à 38 degrés et faire entrer en compte le sel de strychnine dissous.

La solubilité du ferrocyanure de strychnine récemment précipité, dans 100 cc. d'eau à 2.5 p. 100 de SO^4H^2, et celle du ferrocyanure de brucine, sont les suivantes :

A 4	degrés	5. . .	0.001	de strychnine et	0.018	de brucine
10	—	0. . .	0.0015	—	0.024	—
15	—	5. . .	0.0018	—	0.031	—
21	—	1. . .	0.0018	—	0.043	—
26	—	6. . .	0.002	—	0.049	—
32	—	5. . .	0.004	—	0.056	—
38	—	3. . .	0.005	—	0.075	—

C. F.

Détermination rapide de l'indice d'acides volatils dans les beurres. — M. V. ANDRÉ (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1901, p. 193). — L'auteur rappelle que la méthode Leffmann et Beam, basée sur l'emploi de la glycérine au lieu de l'alcool, pour la saponification du beurre lors de la détermination de l'indice Reichert-Meissl, a l'avantage d'abréger beaucoup le temps nécessaire à l'analyse : une heure, en effet, suffit à l'exécution d'un essai.

M. Van Ryn (1) a reconnu qu'il est encore possible d'abréger les opérations et qu'une saponification complète peut être obtenue sans qu'il soit nécessaire de chauffer à petite flamme pendant 15 à 20 minutes après la disparition de la mousse.

Il suffit, pour cela, d'employer de la glycérine très concentrée et de chauffer fortement, jusqu'à ce que la solution de savon soit devenue limpide, ce qui se manifeste quelques instants seulement après que la mousse a disparu.

La durée d'un essai se trouve donc ainsi ramenée à 3/4 d'heure environ, en opérant sur 5 gr., et même, si l'on veut, à 1/2 heure environ, en travaillant sur 2 gr. 50 de beurre filtré.

Voici le mode opératoire que recommande M. André :

On commence par fondre 10 à 20 gr. de beurre dans un godet en cuivre étamé ; on laisse un peu déposer et on décante le beurre fondu dans un tube également étamé contenant de l'ouate pour la filtration ; on active la filtration en surmontant le tube-filtre d'une poire en caoutchouc à soupape, ou simplement d'un bouchon portant un bout de tube en caoutchouc par lequel on souffle.

On pèse ensuite 2 gr. 50 de ce beurre filtré dans un matras taré de 200 cc. environ ; on y ajoute 10 cc. de glycérine à 30° (D. = 1.26), puis 1 cc. de soude caustique à 50 p. 100 et 3 ou 4 petits fragments de pierre ponce.

On chauffe alors fortement au-dessus d'une toile métallique, en agitant sans cesse, jusqu'à ce que le liquide devienne limpide, transparent et un peu ambré. La saponification est alors complète et a demandé 3 à 5 minutes au plus.

On laisse refroidir la solution des savons ; on y verse 45 cc. d'eau chaude (par petites portions d'abord), puis 25 cc. de SO^4H^2 dilué (25 cc. p. 1000), et on distille 55 cc. en chauffant d'emblée assez fort, comme dans le procédé Reichert-Meissl. La distillation dure 20 minutes environ.

La filtration de 50 cc. du distillatum et le titrage demandent 5 minutes à peine.

En disposant d'une petite installation permettant de mener, par exemple, 3 essais de front, il est possible d'exécuter, en quelques heures, un bon nombre de dosages d'acides volatils.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 62.

Dosage des acides du beurre solubles dans l'eau. — M. L. VANDAM (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1901, p. 195). — Dans le but d'abréger la durée des analyses de beurre, l'auteur s'est demandé s'il ne serait pas possible de remplacer le dosage des acides volatils et solubles (procédé Reichert-Meissl) par le dosage des acides solubles.

Voici le principe de la méthode qu'il a appliquée dans ce but : le savon alcoolique provenant de la décomposition de 5 gr. de beurre est amené à un volume déterminé (100 cc.). Toute la potasse existant dans ce volume, soit à l'état libre, soit à l'état combiné (avec les acides gras), est neutralisée par un volume défini de SO^4H^2 dilué, de façon qu'il ne reste, dans le liquide, ni SO^4H^2 libre, ni potasse autre que celle qui est engagée dans le sulfate de potasse formé.

Par ce fait même, tous les acides gras solubles et insolubles du beurre sont mis en liberté.

On filtre pour séparer les acides solubles des insolubles, et l'on dose par la soude décinormale les acides solubles dans un volume déterminé de filtratum. Connaissant le volume total de la solution acide, il est facile de ramener le chiffre trouvé à 5 gr. de beurre.

Voici les solutions titrées nécessaires pour faire l'essai :

a) Une solution alcoolique de potasse caustique contenant 80 gr. de potasse dissous dans une quantité d'alcool à 92° suffisante pour faire un litre de solution. 25 cc. de cette solution contiennent approximativement 2 gr. de KHO.

b) Une solution de SO^4H^2 contenant 25 cc. de SO^4H^2 pur ;

On calcule, d'abord, par un essai préalable, le nombre de cc. de la solution *b* qu'il faut pour neutraliser les 25 cc. de la solution *a*, de façon à dépasser d'une goutte ou deux le point neutre. On évalue ensuite la quantité de NaHO N/10 nécessaire pour ramener le liquide à la teinte neutre, en se servant du tournesol comme indicateur.

Ayant fixé avec soin le titre des solutions, on pèse 5 gr. de beurre filtré dans un ballon jaugé de 100 cc., dont le col, évasé au-dessus du trait de jauge, permet d'ajouter encore environ 50 cc. de liquide.

On ajoute, aux 5 gr. de beurre, *très exactement* 25 cc. de la solution alcoolique de potasse *a*.

On saponifie ensuite les 5 gr. de beurre en chauffant légèrement le contenu du ballon sur la flamme d'une lampe à alcool ordinaire. En quelques secondes, la réaction est terminée.

On refroidit ensuite la solution de savon et l'on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Après quoi, on décompose les savons en ajoutant le volume de solution *b* de SO^4H^2 (31 cc. par exemple) déterminé par l'essai préalable relaté plus haut.

On agite énergiquement le contenu du ballon, qu'on refroidit à

15 degrés environ et qu'on jette ensuite sur un filtre. Du filtratum, *qui doit être absolument limpide*, on prélève 50 cc., et on titre les acides qui y sont dissous au moyen de la soude déci-normale, en employant le tournesol comme indicateur.

Le nombre de cc. trouvé est ramené à 5 gr. de beurre.

Voici quelques uns des résultats obtenus par l'auteur.

	Indice Reichert Meissl	Acides Solubles
Beurres purs de laiteries	29.3	23.9
	34.2	28.4
	27.8	22.6
	27.5	21.1
Beurres purs de fermes	31.9	25.6
	29.8	23.7
	26.9	20.3
	33.1	26.1
	34.1	26.3
	30.4	23.0
Beurres reconnus *douteux* à l'analyse	28.2	23.2
	27.6	18.3
	28.1	19.1
Beurre falsifié	22.8	17.2
— additionné de 30 p. 100 de margarine au beurre de coco	24.2	15.9
Même beurre que ci-dessus, additionné de 30 p. 100 de margarine à l'oléo-margarine	21.8	16.4

L'examen de ces résultats montre, d'abord, qu'il existe une différence très sensible entre les acides volatils obtenus par le procédé Reichert-Meissl et les acides solubles de la méthode exposée ci-dessus.

Elle résulte probablement de ce que certains acides (caproïque, caprylique et caprique), ne se dissolvant que lentement et en très petite quantité dans l'eau froide, restent sur le filtre, et qu'on ne dose, par conséquent, que les acides à poids moléculaire peu élevé (acétique et butyrique), tandis que tous les acides entraînés par la distillation à l'état de vapeur se dissolvent totalement en se condensant avec l'eau.

On remarque, en examinant ces résultats :

1° Que les beurres purs ont donné un chiffre supérieur à 20 cc. ;

2° Que les beurres douteux et falsifiés ont été trouvés inférieurs à cette limite.

3° Que la présence du beurre de coco abaisse le chiffre des acides solubles au même titre que l'oléo-margarine.

Recherche du beurre de coco dans le beurre et dans la margarine. — M. L. VANDAM (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1901, p. 201). — L'auteur a étudié la solubilité des acides gras du beurre, de la margarine et du beurre de coco dans l'alcool à différents degrés de concentration, et il en a déduit une méthode de caractérisation du beurre de coco. Il a constaté qu'on peut aussi rechercher le beurre de coco dans le beurre et la margarine, en effectuant le dosage des acides solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau.

1° *Dosage des acides solubles dans l'alcool.* — Voici comment M. Vandam a opéré : dans un ballon jaugé de 100 cc., dont le col est évasé au-dessus du trait de jauge, on introduit 5 gr. de matière grasse et 25 cc. très exactement mesurés de solution alcoolique de potasse caustique contenant 8 gr. de KHO par litre d'alcool (D = 0,832).

On saponifie en chauffant jusqu'à l'ébullitton, et, immédiatement après le premier bouillon du liquide, on introduit dans le ballon un certain nombre de cc. d'alcool (D = 0,832). Ce nombre de cc. d'alcool est calculé de façon qu'il forme, avec les 25 cc. préalablement ajoutés, 50, 55, 60 p. 100 d'un volume total de 125 cc., suivant qu'on veut faire l'expérience dans un milieu à 50. 55, 60 p. 100 d'alcool. Ainsi, pour faire 60 p. 100 d'alcool, on ajoute :

$$\frac{125 \times 60}{100} - 25 = 50 \text{ cc.}$$

On amène le volume du liquide savonneux à environ 100 cc. par addition d'eau, et on le laisse refroidir dans un bain à 15 degrés, après quoi on amène exactement le liquide dans le ballon au trait de jauge.

On décompose ensuite le savon par addition de 25 cc. de SO^4H^2 dilué. Cet acide, qui contient, par litre, 34-35 cc. de SO^4H^2 pur de densité 1,84, est titré de façon que 25 cc. neutralisent exactement les 25 cc. de KHO alcoolique ajoutés pour la saponification. De cette façon, il ne se trouve, dans l'émulsion des acides précipités, ni KHO, ni SO^4H^2 en excès.

On refroidit l'émulsion très lentement à 15 degrés et l'on maintient cette température pendant un certain temps ; puis on filtre, en maintenant toujours la température à 15 degrés.

Le filtratum contient en solution les acides gras solubles à 15 degrés dans 125 cc. environ d'alcool à 60°.

De ce filtratum, on prend 50 cc. (ou 25 cc.), qu'on titre par la soude demi-normale avec la phénolphtaléine comme indicateur. Par le calcul, on exprime le résultat en soude demi-normale, correspondant au volume total du filtratum, et par conséquent à 5 gr. de beurre.

Pour faire ce calcul, il faut tenir compte du volume des acides

gras insolubles et du volume du sulfate de potasse précipité. Les acides gras insolubles sont restés sur le filtre ; on les traite par l'eau bouillante ; après refroidissement et dessiccation sur un papier-filtre, on les introduit dans 10 cc. d'alcool On note le volume après introduction des acides et la différence constitue le volume exact de ces acides.

Pour évaluer le volume de sulfate de potasse, on fait un essai à blanc, c'est-à-dire sans beurre. On sépare par filtration le sulfate précipité ; après dessiccation, on l'introduit dans un tube gradué contenant 10 cc. d'alcool, et la différence constitue le volume de sulfate de potasse. Il s'est trouvé être d'environ 1 cc. 7.

Voici un exemple du calcul :

25 cc. du filtratum ont exigé 3 cc. 2 de NaHO N/2.

Volume des acides insolubles = 3 cc. 7.

Le chiffre des acides solubles, ramené à 5 gr. de beurre, sera donc de

$$\frac{3{,}2 \times (25 - 3{,}7 - 1{,}7)}{25} = 15{,}3 \text{ cc.}$$

Voici les résultats obtenus par l'auteur, représentant les acides solubles, à 15 degrés, dans l'alcool de différentes concentrations, évalués en NaHO N/2 et rapportés à 5 gr. de graisse :

	Alcool p. 100.					
	50 p. 100	55 p. 100	60 p. 100	65 p. 100	70 p. 100	80 p. 100
Beurre de coco.	4,3	13,3	44,2	44,0	—	—
Beurre . . .	—	8,5	10,9	25,8	27,7	30,0
Margarine . .	—	—	3,6	9,5	22,8	26,2

Ce tableau montre :

1° Que les acides du beurre de coco se dissolvent en totalité dans l'alcool à 60 p. 100 ;

2° Que les acides du beurre de vache ne se dissolvent qu'en proportion beaucoup plus faible à cette concentration ;

3° Que les acides de la margarine ne s'y dissolvent que d'une façon peu sensible ;

4° Qu'à 65 p. 100, la différence entre le beurre de coco et le beurre de vache s'atténue, mais que celle entre la margarine et le beurre augmente sensiblement ;

5° Qu'à 70 et 80 p. 100, les différences entre les produits deviennent de moins en moins importantes.

Il est aussi à remarquer que la proportion d'acide dissous augmente avec la concentration de l'alcool et que le degré de concentration diffère pour chaque substance. Ce degré de concentration est entre 55 et 60 p. 100 pour le beurre de coco, entre 60 et 65 p. 100 pour le beurre de vache, et entre 65 et 70 p. 100 pour la margarine.

Pour savoir si ces différences se maintiennent avec des beurres purs de diverses provenances, l'auteur a analysé quatre beurres de pureté garantie, à la concentration de 60 p. 100 d'alcool. Voici les résultats qu'il a obtenus :

Beurre 1.	10,9
» 2.	11,8
» 3.	10,3
» 4.	10,9
» 5.	11,1

2° *Dosage des acides solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau.* — Voici comment M. Vandam fait ce dosage : 50 cc. de la solution à 60 p. 100 d'alcool obtenue dans l'essai précédent sont introduits dans un vase de Berlin et évaporés aux trois quarts au bain-marie, puis additionnés d'eau bouillante et refroidis à la température ordinaire. On filtre ensuite, en ayant soin de ne laisser tomber sur le filtre que le minimum d'acides gras.

Ceux-ci sont lavés une seconde et une troisième fois à l'eau bouillante, refroidis et filtrés.

Enfin, le filtre, déchiré en morceaux, est introduit dans le vase de Berlin avec les acides restants, et tous ceux-ci, dissous dans l'alcool bouillant, sont titrés par NaHO N/2. Le chiffre trouvé, ramené à 5 gr. de beurre par le calcul, détermine les acides solubles dans l'alcool à 60 p. 100, mais insolubles dans l'eau.

	Acides solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau.
Beurre 1	4,6
» 2	5,2
» 3	5,0
» 4	4,7
Margarine	3,1
Coco.	42,0

Ce tableau montre :

1° Que la différence s'atténue encore entre les différents beurres examinés, puisqu'elle n'est plus, dans ce cas, que de 0 cc. 6 ;

2° Que le même phénomène se produit entre le beurre et la margarine, puisque celle-ci ne diffère du beurre que de 2 cc. 1 au maximum, de 1 cc. 5 au minimum, ce qui fait une moyenne de 1 cc. 8 ;

3° Que la différence s'accentue, au contraire, entre le beurre de coco et le beurre de vache.

En résumé, le procédé préconisé par M. Vandam pourrait être employé à la recherche du beurre de coco dans le beurre et dans la margarine, en employant la concentration de 60 p. 100 d'alcool. Il permet, en effet, d'isoler en quelque sorte les acides du

beurre de coco, par le fait de leur grande solubilité dans l'alcool à cette concentration.

En déterminant les acides qui, tout en étant solubles dans l'alcool à 60 p. 100, sont insolubles dans l'eau, on parviendrait à déceler une très minime quantité de beurre de coco, puisque le chiffre trouvé pour les beurres purs paraît être d'une constance remarquable.

Si le beurre de coco se trouve introduit dans le beurre en même temps que la margarine (mélange d'huiles et de graisses neutres), cette détermination peut encore servir à déceler la falsification, puisque la margarine ne diffère du beurre que de 2 cc., tandis que la graisse de coco diffère de 37 cc.

Enfin, la détermination des acides solubles dans l'alcool à 62 p. 100 pourrait être utile pour la recherche de la margarine ordinaire (c'est-à-dire sans beurre de coco) dans le beurre, puisque la différence observée dans l'expérience relatée plus haut a été de 16 cc. 3 de NaHO N/2, soit 80 cc. 5 de NaHO N/10.

Dosage de l'humidité dans les terres. — M. H. PUCHNER. — (*Die landwirts. Vers. Stat.*, 1901, T. LV, p. 309). — Les expériences faites par l'auteur se rapportent particulièrement aux sols tourbeux ; pour ces terres, il est très difficile d'arriver au poids constant dans le dosage de l'humidité ; il arrive même que la matière reprenne du poids ; on a attribué ces anomalies à l'absorption de l'oxygène de l'air par la substance sèche, ou encore à l'absorption des gaz provenant de la source de chaleur de l'étuve. Ces circonstances peuvent avoir des influences partielles dans les faits observés, mais aucune d'elles n'agit seule. L'auteur tire de son travail les conclusions suivantes, qui indiquent les conditions dans lesquelles il convient de déterminer l'humidité des terres.

Il n'est pas possible de déterminer exactement cette humidité par le procédé de dessiccation ordinaire à 105 degrés. La dessiccation doit s'opérer dans de petites fioles en verre bouchées à l'émeri ; ces vases sont portés bouchés dans l'exsiccateur pour se refroidir ; avant la pesée, ils sont ouverts pour être aérés. On opère les dosages dans une salle bien aérée, afin d'éviter l'accumulation des gaz de combustion. Les flacons ne sont mis à l'étuve que lorsque la température de celle-ci a atteint 105 degrés, et cette température doit être maintenue aussi régulière que possible.

E. S.

Recherche de l'indican dans l'urine. — M. A. KLETT (*Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie*, 1901, p. 31). — On prend 10 cc. d'urine, auxquels on ajoute 5 cc. d'HCl à 25 p. 100,

puis quelques gouttes d'une solution de persulfate d'ammoniaque, et enfin du chloroforme. Si l'urine renferme de l'indican, le chloroforme prend une coloration bleue.

Moyen de reconnaître la colle de peau de la colle de dextrine ou de gomme arabique. — M. H. BORNTRÆGER (*Oesterr. Chemiker Zeit.*, 3, p. 188). — Il suffit, d'après l'auteur, de chauffer la matière avec de l'acide fluorhydrique à 50 p. 100. Avec la colle de peau, l'acide développe une odeur intense d'acide butyrique. Avec la dextrine ou la gomme arabique, l'acide ne développe aucune odeur dans les mêmes conditions. J. W.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1901, par CAMILLE POULENC. — 1 vol. de 337 pages, avec 213 figures (J. B. Baillière, éditeur, Paris). Prix : 4 fr. — Nos lecteurs connaissent ce travail que M. Poulenc fait paraître annuellement pour la sixième fois. La collection des *Nouveautés chimiques* est, pour le chimiste, un véritable arsenal dans lequel il trouve des appareils pouvant servir aux usages les plus divers ; en la parcourant, il peut y puiser des indications très utiles.

L'auteur a conservé le classement qu'il avait adopté précédemment. Nous ne saurions énumérer ici les nombreux appareils que décrit l'auteur; nous nous bornerons à signaler les principaux.

Dans le 1er chapitre, sont décrits les appareils de M. Le Châtelier pour la détermination industrielle des températures, et des réfractomètres : celui de M. Féry, à cuve chauffable, et celui de M. Zeiss, à immersion.

Dans le second chapitre, signalons des types nouveaux de brûleurs à gaz, des fourneaux à haute température, chauffés par le pétrole, des appareils pour faciliter les filtrations.

Parmi les appareils à faire le vide et l'air comprimé, signalons ceux de MM. Berlemont et Jouard, de M. Dowzard, de M. Ducal, de MM. Kaehler et Martini.

Dans ce chapitre, se trouve également décrit un nouvel appareil pour la préparation du fluor par l'électrolyse de MM. Poulenc et Meslans.

Le chapitre III comprend les appareils d'électricité. On y trouve la description d'un four électrique à four mobile de MM. Poulenc et Meslans, et celle de nombreux appareils de chauffage électrique.

Mentionnons aussi l'appareil à électrolyse de M. Riban, et le wattmètre de MM. Blondel et Labour.

Le 4e chapitre, relatif à l'analyse chimique, est très étendu ; signalons les dessiccateurs de M. Cochins, les burettes, ballons et pipettes de M. Pellet, l'absorbeur laveur à gaz de M. A. Gautier, l'hydrogazomètre de M. Benoit, et le tube continu de M. Pellet pour l'examen polarimétrique des liquides sucrés.

Dans le cinquième chapitre, consacré à la bactériologie, citons l'autoclave de M. Radais et l'étuve d'Arsonval, chauffée à l'électricité.

Nous avons cité quelques uns des appareils décrits dans cet intéressant ouvrage ; bien d'autres mériteraient d'être signalés, et rien n'est plus instructif que de parcourir le volume de M. Poulenc.

Analyses nécessaires au chimiste métallurgiste, par J. Cadet et G. Rodicq. — 1 vol. grand in-8 de 142 pages, avec figures (Vve Dunod, éditeur, 49, quai des Grands Augustins, Paris); Prix : 8 fr. — Les auteurs ont eu pour but de donner au chimiste métallurgiste un guide sûr et aussi complet que possible, lui permettant de trouver une solution prompte et exacte aux principales difficultés qui peuvent se présenter dans le cours ordinaire de ses travaux.

La première partie de l'ouvrage, de beaucoup la plus importante, donne, jusque dans leurs tours de main, les meilleures méthodes pratiques employées dans l'industrie pour l'analyse des fers, fontes, aciers, ferro-manganèses, ferro-siliciums, minerais de cuivre, de plomb, phosphates, combustibles, etc.

Pour chaque analyse, une seule méthode est exposée, souvent la plus répandue dans les usines, en tous cas celle que la pratique personnelle des auteurs leur a prouvé être la meilleure, au point de vue de la rapidité et de l'exactitude des résultats. Une explication théorique succincte remet en mémoire la théorie au manipulateur de longue date et permet au jeune chimiste de satisfaire sa légitime curiosité, de mieux comprendre et par suite de mieux retenir ce qu'il doit faire.

La deuxième partie traite de l'analyse qualitative en général. Les auteurs l'ont rendue suffisamment complète pour que, dans la plupart des cas, le chimiste à qui il n'arrive que très rarement d'avoir à faire usage de la méthode générale, qui de ce chef n'a pas l'habitude de cette sorte de manipulations, puisse arriver néanmoins au résultat sans de trop longs tâtonnements.

La troisième partie est consacrée au laboratoire. Elle renferme des conseils pratiques, qui seront particulièrement utiles aux jeunes chimistes. Grâce à ces conseils, ils pourront acquérir en peu de temps l'habileté et le tour de main, fruits habituels d'une longue série de judicieuses observations.

Enfin, comme il peut arriver qu'un chimiste ait à installer lui-même un laboratoire d'usine, les auteurs ont cru pouvoir lui rendre service en lui fournissant une liste des différents objets nécessaires dans un laboratoire, ainsi qu'un plan du laboratoire lui-même.

L'ouvrage de MM. Cadet et Rodicq est clair et concis : ce sont bien là les qualités essentielles du livre qu'ils ont écrit. Nous ne doutons pas qu'il ne rende des services à ceux qui veulent s'occuper de l'analyse des produits métallurgiques.

Les plantes tinctoriales et leurs principes colorants, par V. Thomas. — 1 vol. de 195 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Ce volume est une suite naturelle de celui que l'auteur a publié récemment dans l'Encyclopédie des Aide-Mémoire, sous le titre : *Les Matières colorantes naturelles.*

On est amené à diviser l'étude des plantes tinctoriales en plusieurs parties : matières colorantes, glucosides, ferments et plantes tinctoriales elles-mêmes. Dans *Les Matières colorantes naturelles*, l'auteur s'est occupé des matières colorantes des groupes de la cétone, de la xanthone et de la phéno-γ-pyrone. Ce nouvel aide-mémoire est consacré plus particulièrement aux colorants du groupe de l'anthraquinone, à la brésiline et à la brésiléine, à l'hématoxyline et à l'hématéine. Un chapitre spécial est réservé à l'étude très rapide des nombreux colorants encore mal connus, tels que les colorants du santal, du rocou, du curcuma, du safran, etc., ou difficiles à classer dans l'état actuel de la science, tels que le lomatiol.

L'ouvrage se termine par un aperçu rapide des connaissances actuelles sur les glucosides colorants et sur la composition des plantes tinctoriales.

Cet aide-mémoire, par suite de l'exposé des travaux récents sur la brésiline et l'hématoxyline, sur les colorants du bois de Brésil et du bois de Campêche, sur les colorants du groupe de l'anthraquinone, etc., s'adresse tout naturellement à ceux qui veulent apprendre. Par contre, les derniers chapitres fournissent une bibliographie complète des principaux travaux relatifs aux colorants encore peu connus et intéresseront plus particulièrement ceux qui veulent élargir davantage le champ de nos connaissances à ce sujet.

Formulaire industriel, par I. Ghersi. — 1 vol. de 514 pages. Prix : 5 francs, cartonné (Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine). — Le livre que publie M. Ghersi est un recueil contenant un assez grand nombre de procédés utiles dans les arts, dans l'industrie ; on y trouve des indications concernant les caractères, l'essai et la conservation des substances naturelles ou artificielles d'usage commun.

Les renseignements contenus dans ce volume peuvent présenter quelque utilité pour nos lecteurs, mais nous ne pouvons pas ne pas regretter que l'auteur ait écourté à l'excès certains articles. Nous n'avons pas la prétention de signaler tous ceux que nous considérons comme incomplets, mais deux exemples suffiront pour justifier notre observation. M. Ghersi propose, pour l'essai des quinquinas, l'emploi du chlorure de platine ; or personne ne se sert de ce procédé. En second lieu, M. Ghersi propose, pour la conservation des raisins, un moyen unique consistant à les noyer dans la poudre de tourbe bien sèche. Nous ne saurions racommander un tel procédé, qui a l'inconvénient de faire manger des raisins infectés de microbes pathogènes. C. C.

Méthodes volumétriques (*Chimie analytique quantitative*), par L. Duparc, professeur de minéralogie et de pétrographie à l'Université de Genève, directeur des laboratoires de chimie analytique, et A. Leuba. — 1 vol. de 98 pages (Félix Alcan, éditeur). Prix : 3 fr. — Cet ouvrage s'adresse principalement aux élèves qui travaillent dans les laboratoires et débutent dans l'étude de la chimie quantitative ; il comprend les méthodes les plus généralement employées, en groupant systématiquement pour chacune les analyses les plus importantes qu'elles permettent d'effectuer.

Les calculs usités en volumétrie, quoique très simples, paraissent souvent compliqués pour les élèves ; les auteurs ont cherché, dans chaque cas,

à les développer de façon systématique et rationnelle, en adoptant une marche générale uniforme, mais en variant le calcul selon les cas.

MM. Duparc et Leuba ont employé exclusivement les solutions empiriques ; ils ont néanmoins indiqué le principe des solutions normales, de façon à permettre au chimiste de les substituer à volonté aux solutions empiriques.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 1er février au 23 février 1901 (1).

307.784. — *4 février 1900.* — **Justice.** — Procédé perfectionné pour la fabrication ou la préparation d'amides alcalins.

307.918. — *1er février 1901.* — **Bernadou.** — Nouveau colloïde et procédé pour le fabriquer.

308.025. — *11 février 1901.* — **Weil.** — Procédé pour obtenir de la saponine des marrons d'Inde.

308.138. — *14 février 1901.* — **Wirth.** — Procédé de fabrication d'un nitrodérivé du carbazol au moyen du nitrosocarbazol.

308.372. — *22 février 1901.* — **Zühl.** — Procédé pour la préparation d'une composition similaire au celluloïd.

308.407. — *23 février 1901.* — **Keppich.** — Procédé pour séparer l'amide ammoniacal des eaux ammoniacales.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du soufre dans les pyrites, les mattes, scories, houilles, bitumes, etc.

Par H. M. Pellet.

On peut classer de la manière suivante les méthodes proposées pour le dosage du soufre dans les sulfures, les combustibles, les matières bitumineuses, etc.

1° Procédés par oxydation, au moyen de gaz divers, dans lesquels on transforme le soufre en acide sulfureux ou sulfurique au moyen d'un courant d'air, de vapeurs nitreuses, d'oxygène avec ou sans pression.

L'acide sulfurique formé est dosé soit directement par liqueurs titrées, soit par pesée sous forme de sulfate de baryte.

On connaît ainsi les procédés : Warren, Sauer, Mixter, Mabery, Fischer, Longovoï, G. Brügelmann, Tschirkow, Janasch et Mahler.

Dans ces procédés, le soufre qui se trouve sous forme de sulfate dans les substances analysées n'est pas dosé.

2° Procédés par transformation du soufre en hydrogène sulfuré, dans lesquels le soufre des sulfures et des composés organiques passe à l'état d'hydrogène sulfuré sous l'influence d'un acide et d'un métal, fer, zinc ou aluminium, avec dosage du soufre, soit après oxydation, soit directement à l'état de sulfure au moyen de liqueurs titrées.

Parmi ces procédés nous citerons les méthodes : Otelia, J. Boucher et Rollet-Campredon ; cette dernière est plus particulièrement appliquée au dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers.

3° Procédés par voie humide, dans lesquels on attaque la matière à l'aide de l'acide nitrique ou de l'eau régale, soit seule, soit avec addition d'un oxydant quelconque, chlorate de potasse, brôme, soit à l'aide de solutions spéciales dans lesquelles le corps oxydant est surtout le brôme et en opérant à la pression ordinaire ou sous pression.

Parmi ces procédés nous citerons les méthodes : Lunge, Stansbie, Truchot, Thomas, S. Gladding, Storer, Noaillon, Beaudet, Frank-Johnson, Pearson, Carius, Hœrting.

4° Nous avons enfin les procédés par voie sèche ou par fusion, dans lesquels on chauffe la matière à haute température en pré-

sence d'une ou plusieurs substances transformant le soufre à l'état de sulfures solubles, d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique retenus par une base.

Après ou sans oxydation, le dosage de l'acide sulfurique se fait sous forme de sulfate de baryte ou par liqueurs titrées.

Ces procédés peuvent être classés en plusieurs groupes : 1° ceux dans lesquels on ne fait usage que d'un ou de plusieurs alcalis ou carbonates alcalins, sans matière oxydante spéciale ; 2° ceux dans lesquels on utilise des matières oxydantes, telles que le nitrate de soude ou le nitrate de potasse, le chlorate de potasse, associés ou non à des carbonates alcalins ou à des substances inertes, telles que le chlorure de sodium, employées pour régulariser l'oxydation ; 3° ceux dans lesquels on fait usage de permanganate de potasse, de bioxyde de manganèse, etc. ; 4° enfin, ceux dans lesquels on se sert de peroxyde de sodium.

Comme les procédés par voie humide, les procédés par fusion sont nombreux. Nous citerons ceux de Waston, Kolb, Stansbie, Fahlberg et Iles, Clark, U. Antoni et A. Lucchesi, Eschka (avec les modifications diverses Hundeshagen, Muck, Campredon), Liebig, Fresenius, Ledeleur, Hassreidter, Krechel et divers, S. F. et H. E. Peckham, Beaudet, Pelouze, Hæknel, Glaser, Hodgson, Hempel.

5° Enfin, nous devons signaler les procédés ou modifications apportées aux procédés ci-dessus indiqués, permettant de séparer le soufre des sulfures et des sulfates : par exemple, les méthodes de Crace-Calvert, Drown.

Évidemment, la liste que nous venons de donner est incomplète, et, si nous avions voulu signaler toutes les variations indiquées pour chacune des méthodes, nous aurions été amené à entrer dans des détails présentant parfois peu d'intérêt.

L'examen comparatif de ces diverses méthodes nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Le dosage total du soufre dans les combustibles, au moyen des procédés par voie humide, ne paraît pas devoir être conseillé. Les résultats sont, en général, bien inférieurs à la réalité, tout en exigeant souvent beaucoup de temps.

2° Le dosage du soufre dit nuisible (autre que celui à l'état de sulfate), en transformant le soufre en hydrogène sulfuré, ne paraît pas devoir être davantage conseillé, vu l'incertitude de la transformation complète du soufre, surtout dans les charbons.

3° On doit préférer les méthodes par voie sèche ou fusion, dans lesquelles on chauffe au contact d'un mélange oxydant, à une température suffisante, le combustible finement pulvérisé, pourvu

que la quantité de matière oxydante soit en excès, de manière à brûler complètement la substance charbonneuse.

Ces dernières méthodes nous paraissent plus certaines et beaucoup plus rapides que les procédés par voie sèche en présence de produits alcalins non oxydants, destinés à fixer l'acide sulfureux, les sulfures ou l'acide sulfurique formé par la combustion lente du soufre à l'air libre, procédés qui exigent encore une oxydation du liquide obtenu par le traitement de la masse chauffée.

Mode opératoire. — Voici le procédé que nous recommandons ;

a) Pulvériser très finement le combustible, séché au besoin, et en peser 1 gramme.

b) Le mélanger soigneusement dans un mortier de verre ou de porcelaine avec un flux oxydant composé de 20 gr. de carbonate de soude sec et pur, de 10 gr. de nitrate de potasse dont on a vérifié préalablement la pureté en ce qui concerne les sulfates ; mettre le tout dans une capsule de platine.

c) Chauffer graduellement jusqu'à fusion complète (1) ; la masse, portée à une certaine température, se met à fuser, et le charbon est complètement brûlé.

d) Traiter la masse par de l'eau distillée ; chauffer après dissolution complète ; retirer la capsule ; filtrer et laver le filtre.

e) Acidifier la liqueur au moyen de l'acide chlorhydrique pur, versé peu à peu, en agitant avec précaution. Inutile d'évaporer à sec.

f) Verser quelques centimètres cubes de chlorure de baryum en solution à 10 p. 100 et agiter ; le sulfate de baryte se précipite. Introduire au besoin un peu de pâte à papier délayée, afin de faciliter la filtration de la liqueur, qui doit être absolument limpide.

g) Laver le filtre jusqu'à disparition de toute trace de chlorure ou d'acidité. Calciner et peser le sulfate de baryte ; s'assurer qu'il est bien pulvérulent, et, si cela paraît utile, procéder à un nouveau lavage après calcination. On a le soufre total renfermé dans le combustible. L'opération exige moins d'une heure.

Si l'on veut déterminer le soufre dit nuisible à l'état de sulfure ou sous forme de composés sulfurés volatils, il suffit de griller le charbon, ce qui élimine les sulfures et les composés volatils, sans production sensible de sulfate.

On traite le résidu par l'acide chlorhydrique pur, pour dissoudre les sulfates ; on filtre et on dose les sulfates par la méthode

(1) Utiliser une source de chaleur autre que celle du gaz de houille, qui est souvent mal épuré et qui contient des principes sulfurés, lesquels sont transformés en acide sulfureux principalement par la combustion et sont retenus par le mélange en fusion.

connue. On a le soufre préexistant à l'état de sulfate. La différence avec le soufre total donne le soufre dit nuisible.

La méthode que nous proposons permet de doser le soufre dans un combustible en moins d'une heure et sans exiger un matériel compliqué.

Elle peut s'appliquer à la détermination du soufre dans les sulfures grillés ou non, dans les mattes, les scories, les fondants, etc., les asphaltes, les bitumes, les caoutchoucs, en y apportant quelques modifications, principalement en faisant varier le poids du mélange oxydant à peser par rapport à la matière à analyser.

Pour certaines matières pouvant être plus résistantes à la combustion que d'autres, on peut modifier aussi le rapport du carbonate de soude au nitrate de potasse et augmenter celui-ci. Cela est quelquefois utile avec certains cokes.

Vérification de la méthode pour le dosage du soufre dans la houille. — 1° Par la méthode rapide de H. Pellet :

a) En attaquant le résidu	par	l'eau seule . . .		3,15	sans vérification du sulfate de baryte.
b) »	»	»	l'acide chlorhydrique	3,04	
c) »	»	»	l'acide nitrique. . .	3,00	

2° Sur le même échantillon, on a renouvelé le dosage par la méthode de H. Pellet, avec traitement par l'acide chlorhydrique, etc., vérification du sulfate de baryte, et on a eu :

Soufre total **2,94**

3° M. L. Campredon (méthode Eschka) :

Soufre total. 2.87

4° M. M. Pattinson, de Newcastle :

Soufre total 2,93 (1)

Dosage du soufre dans les pyrites grillées à l'état de sulfure et à l'état de sulfate. — Nous avons appliqué notre méthode au dosage du soufre total dans les pyrites grillées, et nous avons trouvé, pour un échantillon :

Soufre total 3,48

Nous avons voulu voir combien il y avait encore de soufre à l'état libre, et nous avons grillé cette substance afin de l'éliminer.

(1) De nombreuses vérifications du procédé ont été exécutées, et nous n'avons relaté que les plus intéressantes. Pour les détails complets sur le procédé et l'examen des différentes méthodes de dosage du soufre, voir la *Revue universelle des mines*, 44e année, tome LII, 3e série, 1900, p. 121.

Puis, dans le résidu, nous avons déterminé le soufre restant, et nous avons trouvé :

	Soufre à l'état de sulfate.	1,92
D'où :	Soufre à l'état libre	1,56

D'après ces essais, il nous semble que, pour connaître la nature du soufre restant dans les pyrites grillées, il y a intérêt à exécuter le dosage du soufre sous les deux états, afin de se rendre compte de la proportion respective de soufre libre et de soufre à l'état de sulfate. En effet, deux pyrites grillées peuvent renfermer la même dose de soufre total, mais des quantités très variables de soufre libre et de soufre sous forme de sulfate.

Difficulté du dosage du glucose dans l'urine des malades ayant pris du bleu de méthylène ;

Par M. G. Patein.

J'ai eu dernièrement à examiner l'urine d'un médecin de province, diabétique et désireux de faire contrôler les analyses effectuées dans son lieu de résidence. Cette urine était contenue dans un flacon d'environ 250 cc. exactement rempli ; elle était légèrement *jaunâtre*, mais, peu après qu'elle eût pris le contact de l'air, elle commença à prendre une couleur *verdâtre*, qui devint de plus en plus intense avec le temps.

Pour procéder au dosage du *glucose*, j'essayai de décolorer l'urine à l'aide du *sous-acétate* ou à l'aide de *l'acétate de plomb* ; dans les deux cas, j'obtins, après filtration, un liquide *bleu foncé*, dans lequel le dosage était impossible. En effet, avec la liqueur de Fehling, la persistance de la coloration bleue de l'urine empêchait de saisir le terme de la réaction, et, avec le saccharimètre, les rayons lumineux ne pouvaient traverser la colonne liquide contenue dans le tube saccharimétrique. J'eus alors recours à la décoloration à l'aide du *réactif nitromercurique*, en opérant comme nous l'avons indiqué, M. Dufau et moi (1), et je pus ainsi obtenir un liquide parfaitement incolore et limpide, qu'il me fut très facile d'analyser.

Quelle était la cause de cette coloration verdâtre de l'urine ? Un examen rapide me permit de penser qu'elle devait être attribuée à l'absorption, par le malade, de *bleu de méthylène*, qui, comme on le sait, colore généralement l'urine, quand il s'élimine *sans modification*, mais qui peut également s'éliminer sous forme

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, page 44.

de *chromogène* et sans communiquer à l'urine aucune coloration ; pour que la coloration se manifeste, il faut avoir recours à certains réactifs. Quand on traite l'urine ainsi colorée par l'acétate ou le sous-acétate de plomb, la *matière colorante jaune* de l'urine est précipitée, mais le bleu de méthylène n'est pas précipité par les réactifs ; il reste en solution, et le liquide filtré est bleu. C'est le mélange de ce bleu avec le jaune de l'urochrome qui produisait la couleur verte primitive de l'urine. Des essais comparatifs avec du bleu de méthylène m'ont permis de vérifier qu'il en était bien ainsi ; j'appris, du reste, que le médecin dont l'urine m'avait été confiée avait pris du bleu de méthylène pour vérifier la perméabilité de ses reins.

Certes, la présence du bleu de méthylène ou de son chromogène doit être extrêmement rare dans les urines diabétiques ; si cependant le cas se présentait, il faudrait décolorer l'urine à l'aide du *nitrate acide de mercure*, le sous-acétate et l'acétate de plomb étant impuissants à produire la décoloration.

De l'échantillonnage à propos de l'analyse des cuivres noirs industriels,

Par M. P. Truchot (1).

J'ai publié dernièrement dans ce journal (2) un article sur l'influence du manganèse dans le dosage du plomb, du nickel et du cobalt, par voie électrolytique, dans les cuivres noirs industriels. A ce sujet, j'ai reçu un mot de M. Hollard, dans lequel mon distingué confrère s'étonne de la présence de cet élément dans les cuivres, en raison de la facilité avec laquelle il se scorifie.

Comme le dit, en effet, M. Hollard, le manganèse est éminemment scorifiable et je n'en ai jamais douté un instant, mais il n'en est pas moins vrai qu'il existe dans les cuivres noirs que j'ai cités dans ma note.

Il est non moins niable que le manganèse signalé dans ces cuivres existe dans la matte et la scorie (celle-ci fortement manganèsifère, comme le dit lui-même M. Hollard) (3) mélangées au cuivre noir pendant la coulée. Mais faut-il, pour cette raison, ne point le faire figurer dans une analyse complète d'un produit

(1) Cette note, écrite par M. Truchot le 12 juin, nous est parvenue de Santa Rosalia (Mexique) trop tard pour être publiée dans le numéro de juillet.
(2) *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 442.
(3) *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 162.

marchand tel que le cuivre noir et ne point prévoir les erreurs qu'il peut faire naître par sa présence ?

Le chimiste a-t-il le droit de faire une sélection, laquelle, à mon avis, vu l'état dans lequel se trouvent la matte et la scorie dans le cuivre noir, sera, sinon impossible, mais presque toujours imparfaite ?

Je pense que cela ne peut pas être, car ce serait remettre en discussion toute la question de l'échantillonnage, qui est au moins aussi importante que celle de l'analyse et qui est, au même titre que cette dernière, la base de tous les marchés.

L'échantillon devant représenter la moyenne aussi exacte que possible du produit, autant au point de vue de l'élément intéressant (le cuivre, dans notre cas) que des impuretés de quelque nature qu'elles soient et de quelque source qu'elles proviennent, il est interdit à l'analyste d'effectuer un triage quelconque sur l'échantillon qui lui a été remis.

Les planches de cuivre noir étant formées de cuivre plus ou moins pur, de matte et de scories emprisonnées en quantité variable pendant la coulée, ces divers éléments devront toujours figurer proportionnellement dans un échantillon bien prélevé.

Autrement, si nous prenons comme exemple les mattes industrielles, lesquelles contiennent toujours du cuivre libre en quantité souvent notable, sous forme de filaments plus ou moins déliés, il n'y aurait aucune raison pour ne pas l'éliminer aussi, par une sélection préalable, de l'analyse de la matte proprement dite, ce qui serait impossible à faire d'une manière complète.

Les cuivres noirs cités, contenant donc de la matte manganèsifère et de la scorie riche en manganèse, la teneur en manganèse doit donc figurer dans leur analyse, sans pour cela préjuger d'où vient cet élément.

De plus, ces cuivres noirs ne proviennent pas, comme paraît le croire M. Hollard (1), du *traitement de mattes de cuivre manganésifère*, mais sont obtenus *directement* au four *water-jacket, simultanément* avec des *mattes de cuivre manganésifère*. La scorification du manganèse, dans ce cas, n'a pas lieu avec la même intensité, à beaucoup près, que dans le traitement oxydant des mattes pour cuivre, car la fusion a lieu *en atmosphère fortement réductrice*, ce qui empêche la scorification complète du manganèse.

(1) *Loc. cit.*

Les teneurs en manganèse de nos divers produits sont les suivantes :

Cuivre noir....	0,08 à 0,10
Matte.........	0,90 à 1,10
Scorie........	8,50 à 9,50

Je ne pense donc pas m'être mépris en signalant les inconvénients de dosage dûs à la présence du manganèse dans les cuivres noirs.

Recherche des alcaloïdes par voie microchimique,

Par M. M. E. Pozzi-Escot.

Nous avons montré (1) que l'acide picrique, préconisé par M. Popoff en 1891, comme réactif général des alcaloïdes, ne saurait répondre à ce but.

L'intérêt du but poursuivi par M. Popoff ne saurait échapper ; on comprend combien serait précieuse, pour les recherches toxicologiques, l'existence d'un réactif, à la fois réactif de la fonction alcaloïdique en général et des alcaloïdes eux-mêmes, pris chacun en particulier.

Nous avons cherché s'il ne serait pas possible de trouver un tel réactif en dehors de l'acide picrique.

Nous avons essayé la plupart des réactifs connus : chlorure d'or, chlorure de platine, chlorure mercurique ; réactifs de Bouchardat, de Sonnenschein, de Meyer, de Scheîbler, de Gabriel Bertrand, etc., sans pouvoir arriver à un résultat satisfaisant.

On connaît les caractéristiques des réactifs précédents : ils ne donnent de précipités ou de coloration caractéristique que pour la fonction alcaloïdique ou bien pour une série très restreinte d'alcaloïdes.

Nous avions espéré trouver, dans l'acide silico-tungstique, récemment indiqué par M. Gabriel Bertrand comme réactif des alcaloïdes, un réactif intéressant, au point de vue spécial qui nous occupe : il n'en est rien.

Nous avons communiqué à l'*Académie des sciences* le résultat de nos premières recherches ; une note additive plus complète a été publiée dans la *Science universelle*, p. 54 ; aussi croyons-nous inutile d'y revenir ici.

Il nous apparaît aujourd'hui comme à peu près certain que la recherche d'un réactif microchimique général des alcaloïdes ne saurait être résolue par l'affirmative.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 206.

Les liens de parenté si étroits qui unissent entre eux les divers alcaloïdes sont déjà un obstacle suffisant, auquel s'ajoute, dans le cas actuel, l'extrême délicatesse de ces préparations microchimiques, que des causes nombreuses tendent à modifier.

Le mode opératoire adopté a été celui indiqué dans nos précédentes publications ; nous jugeons inutile d'y revenir.

La plupart de nos essais ont été faits avec des solutions aqueuses ; nous avons aussi fait usage de solutions préparées avec divers autres solvants, et cela, sans résultat notable. Enfin, nous avons essayé d'obtenir nos précipités dans de petits tubes à essais, où ils étaient prélevés à l'aide d'une fine pipette (Résumé d'une communication à l'Académie des sciences).

(*Travail fait au laboratoire de M. G. Jacquemin, à Malzéville*).

Fécules, farines et gruau dans l'alimentation,

Par M. P. Carles.

Les personnes qui s'occupent de l'alimentation des jeunes enfants nous paraissent confondre beaucoup trop souvent les mots *fécules* et *farines*, qui ne sont pourtant pas des synonymes.

Les *fécules* ou *amidons* constituent des individualités chimiques, des principes immédiats végétaux. Ce sont des corps ternaires, ne se digérant que dans l'intestin, et susceptibles de ne fournir guère autre chose d'assimilable que du sucre. Notre économie a, il est vrai, le pouvoir de les transformer en produits de réserve graisseux, mais elle ne saurait en faire ni des muscles, ni des os, parce que l'azote et les sels calcaires leur manquent. Nulle espèce animale ne pourrait vivre longtemps avec elle, et, si elles permettent de tenir les enfants et les malades à une longue diète, c'est en économisant une portion de leurs réserves.

Quoique le type de ces fécules soit celle de la pomme de terre, les espèces qu'on retire du blé, du maïs, du riz ou autres céréales n'en diffèrent que par la forme microscopique. Chimiquement, il y a identité, et, si l'intestin les différencie, cela tient surtout à leur état d'agrégation. Cet état-là est surtout détruit par l'eau bouillante, qui a la propriété de distendre les grains de fécule de façon considérable. Cette distension la rend vite et entièrement accessible aux transformations diastasiques.

Les *farines* sont bien autre chose. Ce sont des poudres de graines, avec l'intégralité de leurs principes immédiats constitutifs. Quand on les soumet au blutage, on en retire le son ou épisperme, mais ce n'est guère là que de la cellulose, inassimilable par l'es-

tomac humain et qui ne ferait le plus souvent que surcharger inutilement l'intestin (1). Les autres principes immédiats principaux que contiennent les farines sont : les fécules ou amidons relatés plus haut, les albuminoïdes, qui sont ici des caséines, les corps gras, et enfin les sels minéraux. Parmi ces derniers, dominent les phosphates calcaires, combinés plutôt que mélangés aux albuminoïdes eux-mêmes.

Cette esquisse de la composition des farines de céréales montre qu'elles ressemblent chimiquement à des œufs, et mieux à du lait desséché. Comme eux, ce sont des aliments complets. Comme l'œuf, ce sont des réserves de nourriture, que la nature met à la disposition du petit végétal, en attendant qu'il soit en état de la trouver dans la terre et l'air insolé. La différence entre ces réserves animales et végétales tient surtout à leur état d'agrégation ou de condensation, d'hydratation et de résistance aux dédoublements diastasiques. La nature a même voulu qu'il y eût une gamme de résistance dans ces réserves et qu'elle fût d'autant plus grande que la plantule devenait plus puissante. Lorsqu'il s'agit de faire entrer des graines dans la nourriture des jeunes animaux, hommes ou bêtes, il y a donc lieu d'imiter la nature et de rendre leurs principes immédiats facilement digestibles.

Le pigeon fait ce travail préalable dans son jabot, et ce n'est que lorsque les graines qu'il destine à ses petits sont imprégnées d'eau et surtout de diastases actives sur les amidons et les albuminoïdes, qu'il les vomit dans leur gosier.

Le malteur ou brasseur, en soumettant l'orge à un degré de germination précis, détermine, dans ces graines, la formation d'une dose de diastase suffisante pour saccharifier tout l'amidon et solubiliser aussi un dixième environ des albuminoïdes. Voilà pourquoi le malt a été souvent proposé en infusion pour l'alimentation des convalescents, pourquoi nous le croyons utile, comme succédané du lait dans le régime lacté, pourquoi il paraît indiqué dans l'allaitement mixte pour l'alimentation des jeunes enfants.

Jadis, on a beaucoup ri de l'annonce américaine d'une certaine revalescière. Ce n'était, disait-on, que de la vulgaire farine de lentilles. Vulgaire ! non ; car elle renfermait pas mal de maltose, de dextrines, de glucoses et d'amylase, ce qui dénotait

(1) Cette surcharge est utile chez les diabétiques soumis au régime carné exclusif. Elle leste leur intestin et dompte leur constipation, en entraînant les rares déchets digestifs fournis par ce régime.

qu'on avait fait germer les lentilles avant de les diviser et qu'on les avait maltées au préalable, ce qui rendait leurs principes constituants facilement assimilables. Tel était le motif qui justifiait le succès réel de cette farine de lentilles chez les gens qui ne digéraient pas celles de leur cuisine.

Le boulanger, pour rendre la graine de froment assimilable par les estomacs de l'adulte, divise cette graine, en sépare l'épisperme, et, pour diviser le reste au maximum, en fait une pâte qu'il sature de gaz carbonique à froid par fermentation. Au four, ces millions de bulles de gaz, en se distendant, augmentent encore la division ; puis amidon et gluten s'hydratent chimiquement, se dextrinisent et deviennent enfin facilement accessibles à l'action des diastases stomacales et intestinales.

Ce travail est encore insuffisant pour les enfants et les convalescents. Pour les uns, on fait de la panade ou bouillie de pain. Grâce à une longue ébullition, l'action de la chaleur du four est encore poussée plus loin, et le pain devient plus digestible. D'autres fois, on se contente de garder, dans la décoction du pain, les seules parties solubilisées, et, sous le nom d'*eau panée* (1), on ne donne ainsi aux estomacs les plus délicats qu'une solution complexe d'amidon, de maltose, de glucose, de dextrine, de gluten et de phosphates combinés ; car, il ne faut pas l'oublier, la part de phosphates terreux qu'entraînent les glutens et caséines est encore celle qui est la plus assimilable.

Enfin, les céréales entières, modérément et fraichement divisées (2), sont encore employées comme analeptique léger, sous le nom de tisane de gruau d'avoine surtout. A part une saveur un peu différente, la tisane de gruau a une composition analogue à celle de l'eau panée. Certaines nourrices la préfèrent à l'eau pure, pour couper le lait de vache de leur nourrisson ; d'autres la considèrent comme un excellent galactogène. La composition que nous venons de lui attribuer justifie le premier emploi ; mais nous croyons que, comme galactogène, cette tisane agit surtout sur le volume du lait en le mouillant. C'est souvent avantageux, surtout quand il s'agit d'une paysanne, nourrice de nouveau-né, qu'on place brusquement devant une table bien servie.

(1) L'eau panée, faite avec la croûte, est non seulement plus savoureuse, plus stomachique, moins trouble que celle qui est faite avec la mie, mais elle contient plus de dextrine et de principes aromatiques peptogènes analogues à ceux du bouillon.

(2) Le mieux est de les passer grossièrement au moulin à café au moment de leur emploi.

L'ensemble de ces faits explique la tolérance des jeunes blancs, et surtout des jeunes noirs des îles équatoriales, pour les bouillies de farine, à l'exclusion presque absolue du lait de vache. Chez les blancs, qui, seuls, usent de lait, la bouillie est préférée, parce que, étant préparée chaque fois au moment de l'emploi, elle est sensiblement aseptique, tandis que le lait trait du matin s'altère vite dans les pays chauds. Si les noirs font, de ces bouillies de farines, une nourriture exclusive, combinée avec le lait de la mère dans le premier âge, c'est parce qu'il y a chez eux une action d'atavisme. Il est probable que cet atavisme doit s'atténuer dans les familles noires riches.

Observations sur l'analyse commerciale des tartres

Par M. H. Quantin.

Dans notre précédent article, s'est glissée une erreur typographique qu'il nous paraît utile de rectifier :

L'acidité $50A_1$ de 50 grammes de tartre est la somme de l'acidité a (et non pas A) des cristaux de casserole et de l'acidité $\frac{V\alpha}{1000}$ des eaux-mères au sein desquelles ils se sont formés, et, en remplaçant $\frac{V\alpha}{1000}$ par la valeur prouvée plus haut $A+V\frac{S_t}{1000}$

$$(1) \qquad 50A_1 = A + a + \frac{VS^t}{1000}$$

en d'autres termes, l'acidité totale de 50 gr. de tartre brut est la somme de l'acidité propre A des matières étrangères, de l'acidité a des cristaux de casserolle, calculées toutes deux en bitartrate, et du poids $\frac{VS_t}{1000}$ du bitartrate resté en dissolution.

Dans la formule (1) ainsi développée, la quantité $a+\frac{VS_t}{1000}$ n'est autre chose que le nombre que fournirait le procédé à la casserole tel qu'on le pratique ; on voit donc que ce nombre peut être déterminé sans passer par la pesée des cristaux, puisque :

$$a + V\frac{S_t}{1000} = 50A_1 - A$$

la connaissance du rendement en cristaux de casserolle ne nécessite donc que la détermination de l'acidité totale du tartre et des eaux mères. Ajoutons, pour terminer, que S_t est la quantité de bitartrate de potasse et non de bicarbonate que retient à t^0 une solution saturée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Action de l'alcool sur les métaux. — M. MALMÉJAC (*Journal de pharmacie et de chimie*, 15 février 1901, p. 169). — L'alcool employé était de l'alcool pur, titrant exactement 95° à la température de 15 degrés et ne laissant aucun résidu par évaporation.

Des échantillons de 250 cc. de cet alcool ont été mis en contact, dans des flacons de verre blanc, bouchés au liège, le 5 juillet 1900, avec 30 grammes des métaux suivant : cuivre, fer, étain, plomb, zinc, tôle galvanisée.

Durant six mois, ces échantillons ont été agités plusieurs fois pendant un temps égal. Le 5 janvier 1901, on observe, dans le fond des bouteilles contenant l'étain, le plomb, le zinc et la tôle galvanisée, un dépôt blanc, mélangé au métal, qui est lui-même surmonté d'une sorte de nuage de même couleur, et, dans celle contenant le fer, un dépôt de rouille.

Ces échantillons ont donné lieu aux expériences suivantes :

1re *expérience*. — On a prélevé 60 cc. de chacun d'eux après agitation. Ces prélèvements ont été évaporés séparément au bain-marie dans de petites capsules de verre.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Cuivre. — Pas de résidu sensible.	
Fer. — Dépôt de rouille.	
Etain. — Résidu très sensible.	
Zinc	id.
Plomb	id.
Tôle galvanisée	id.

Le trouble causé par l'agitation des liqueurs (sauf pour le cuivre), avant l'évaporation, laissait prévoir ce résultat.

2e *expérience*. — On prélève 60 cc. des diverses liqueurs filtrées. Toutes, sauf le plomb, donnent, après filtration, un liquide limpide ; la macération de plomb, filtrée plusieurs fois sur des filtres doubles en papier, conserve un aspect laiteux.

Ces divers liquides sont évaporés au bain-marie comme les premiers et donnent les résultats suivants :

Cuivre. — Pas de résidu.
Fer. — Résidu sensible.
Etain. — Résidu à peine sensible.

Zinc. — Résidu très sensible.
Plomb. — Résidu volumineux.
Tôle galvanisée. — Résidu très sensible.

En dissolvant ces divers résidus dans l'eau acidulée, on peut caractériser, dans les solutions ainsi obtenues, les divers métaux soumis à l'expérience.

Il est donc évident que l'alcool à 95°, mis en contact avec ces métaux pendant six mois, en dissout une petite quantité.

Acide silico-tungstique pour précipiter les alcaloïdes de l'urine ; rapport azoto-alcaloïdique. — M. GUILLEMARD (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 juin 1901). — Si l'on ajoute 10 cc. d'une solution d'acide silico-tungstique à 5 p. 100 à 50 cc. d'urine débarrassée de substances albuminoïdes et additionnée de 3 p. 100 d'HCl, il se produit un précipité qui, lavé à l'eau chlorhydrique à 3 p. 100 et séché à la trompe, se présente sous forme d'une poudre amorphe, rose. Ce précipité contient, à l'état de silico-tungstastes, la créatinine, les bases xanthiques, une matière colorante alcaloïdique en grains jaunes amorphes, une substance incristallisable qui semble former la partie basique non dialysable de l'urine, et une substance volatile, d'odeur urineuse, formant un chloroplatinate cristallisé.

On peut doser, par les procédés ordinaires, l'azote contenu dans le précipité en question, préalablement dissous dans une petite quantité de lessive de soude faible ; cet azote constitue l'*azote alcaloïdique* de l'urine.

M. Guillemard dose, d'autre part, l'azote total de l'urine par le procédé Kjeldahl ; connaissant, d'un côté, le poids de l'*azote alcaloïdique* et, d'un autre côté, le poids de l'*azote total*, il ramène le poids de l'*azote alcaloïdique* à 100 parties d'*azote total*, et il obtient un chiffre auquel il donne le nom de *rapport azoto-alcaloïdique*.

M. Guillemard a dosé l'azote total et l'azote alcaloïdique dans l'urine normale de personnes soumises à différents régimes.

Voici les résultats obtenus pour l'urine de vingt-quatre heures :

	Azote total	Azote alcaloïdique	Rapport Azoto-alcaloïdique
	—	—	—
Régime mixte.......	11 gr. 600	0 gr. 385	3.405
— lacté........	17 355	0 270	1.549
— carné.......	13 119	0 789	6.017
— végétal.....	10 830	0 301	2.779

Voici maintenant les résultats fournis par l'urine de malades atteints d'affections diverses fébriles :

	Azote total	Azote alcaloïdique	Rapport Azoto-alcaloïdique
	—	—	—
Fièvre typhoïde (40°)...	37 gr. 668	4 gr. 436	11.780
— (39°1)...	20 312	1 852	9.120
— (38°6)...	25 005	1 607	6.430
— (38°9)...	8 320	0 445	5.348
Pneumonie (39°8)...	39 342	4 803	12.215
— (39°3)...	20 640	1 032	5.004
Grippe (39°6)...	40 867	3 973	9.581
— (39°8)...	41 003	2 362	5.761
Tuberculose (38°2)...	24 613	2 364	9.203
Pleurésie (39°3)...	22 310	1 443	6.472
Variole (40°1)...	39 874	3 019	10.112
Scarlatine (38°2)...	40 119	1 233	3.073

Ces chiffres montrent que, dans les maladies fébriles, il y a augmentation considérable de la quantité absolue et relative des alcaloïdes éliminés ; la majeure partie de ces bases appartient à la famille des leucomaïnes créatiniques et xanthiques.

M. Guillemard a dosé encore la quantité d'azote total et d'azote alcaloïdique contenue dans les urines des brightiques soumis au régime mixte ou au régime lacté :

	Azote total	Azote alcaloïdique	Rapport Azoto-alcaloïdique
	—	—	—
Brightique (régime mixte).	23 gr. 607	0 gr. 308	1.305
— — .	14 931	0 182	1.213
— (régime lacté)..	10 062	0 928	9.224
— — .	9 106	0 162	1.784
— — .	10 449	0 193	1.853
— — .	13 351	0 207	1.563

On voit, par les chiffres qui précèdent, que le brightique soumis au régime mixte est loin d'éliminer la quantité d'azote alcaloïdique que rejette l'adulte bien portant ; mais, lorsque le régime lacté est appliqué, il n'en est plus de même ; au début du régime lacté, il se produit une sorte de débâcle alcaloïdique ; cette débâcle passée, le brightique se comporte, avec le régime lacté, comme un sujet en bonne santé.

Dans le diabète, M. Guillemard a constaté un chiffre faible pour le rapport azoto-alcaloïdique (1.623 à 1.772) ; il y a élévation de ce rapport dans les maladies nerveuses (8.473, 9.130, 7.632, 6.315). Ce rapport varie peu dans les autres affections chroniques.

Titrage de l'acide salicylique, des salicylates et du phénol. — M. F. TELLE (*Bulletin n. 50* (1900) *du Cercle pharmaceutique de la Marne*). — L'acide salicylique et le phénol formant, avec le brome en excès, des combinaisons bromées, on a

songé à employer l'eau de brome pour titrer ces produits ; l'eau de brome titrée étant d'un maniement difficile et ne conservant pas son titre, M. Telle a songé à produire la réaction au moyen du brome naissant, qui se forme par l'action d'une solution titrée d'hypochlorite de soude sur une solution de bromure de potassium acidulée par l'acide chlorhydrique.

La solution titrée d'hypochlorite est préparée de façon à donner environ 3 gr. 55 de chlore disponible par litre (quantité qui correspond à 8 gr. de brome, à 3 gr. 45 d'acide salicylique et à 1 gr. 566 de phénol) ; on l'obtient en diluant 35 cc. environ d'hypochlorite commercial à 30° chlorométriques avec une quantité d'eau distillée suffisante pour faire un litre de solution ; on titre cette liqueur par la liqueur chlorométrique de Gay-Lussac, ou à l'aide d'une solution contenant, par litre, 4 gr. 95 d'acide arsénieux, ce qui correspond à 8 gr. de brome. Comme indicateur de la fin de la réaction, M. Telle emploie le bromure de potassium, qu'a indiqué M. Denigès et qui colore la liqueur en jaune ; mais, comme cette liqueur doit contenir un précipité en suspension qui masque la coloration, M. Telle préfère agiter avec quelques cc. de chloroforme, qui concentre, sous un petit volume, le brome mis en liberté.

M. Telle opère sur 20 cc. de liqueur arsénicale, à laquelle il ajoute 5 cc. d'une solution de bromure de potassium au 1/10 ; il verse dans le mélange la solution d'hypochlorite, jusqu'à ce qu'il obtienne une faible teinte jaune persistante.

Soit x le nombre de cc. d'hypochlorite employé ; on en déduit que 1 cc. de cette liqueur correspond à $\frac{0 \text{ gr. } 634}{x}$ de chlore et $\frac{0 \text{ gr. } 1428}{x}$ de brome, si la liqueur arsénicale était celle de Gay-Lussac, et à $\frac{0 \text{ gr. } 071}{x}$ de chlore et $\frac{0 \text{ gr. } 160}{x}$ de brome, si l'on a employé la solution arsénicale ci-dessus indiquée.

Titrage de l'acide salicylique. — Pour titrer l'acide salicylique, on prend 1 gr., qu'on dissout dans de l'eau additionnée de 2 cc. de lessive des savonniers ; on amène cette solution au volume de 500 cc.; on en prend 25 cc., qu'on additionne de 5 cc. de solution de bromure de potassium à 1/10 et de 10 à 15 gouttes d'HCl ; on verse dans ce mélange, avec une burette graduée, la solution d'hypochlorite de soude, jusqu'à ce qu'il se produise une teinte jaune manifeste (pour éviter toute erreur, M. Telle, ainsi que nous l'avons dit plus haut, ajoute 5 cc. de chloroforme et autant d'alcool, pour éviter la formation d'une émulsion) ; il agite ; le précipité d'acide dibromosalicylique se dissout dans le chloroforme, et on laisse ce dernier se rassembler ; la fin de l'opération est indiquée par la teinte jaunâtre que prend ce liquide en dissolvant le brome libre.

Connaissant le titre de la solution d'hypochlorite, il est facile de calculer la richesse du produit essayé.

Pour les salicylates de soude, de lithine et de magnésie, on opère de la même façon, sans avoir recours à l'emploi de la soude caustique, puisque ces sels sont solubles.

Pour le salicylate de bismuth, on en prend 1 gr., qu'on délaie dans l'eau et qu'on additionne de 3 cc. de lessive de soude à 30°; on fait bouillir pendant dix minutes ; après refroidissement, on complète 250 cc. et on filtre ; on dose ensuite l'acide salicylique comme précédemment, en opérant sur 25 cc. de filtratum, correspondant à 10 centigr. de salicylate de bismuth.

Titrage du phénol. — On procède à ce titrage avec la même liqueur d'hypochlorite que pour l'acide salicylique ; 1 cc. de cette solution correspond à $\frac{0 \text{ gr. } 0279}{x}$ de phénol, si l'on a employé la liqueur de Gay-Lussac, et à $\frac{0 \text{ gr. } 0313}{x}$, si l'on s'est servi de la liqueur arsénicale dont un litre correspond à 8 gr. de brome.

Pour faire l'essai, on prend 1 gr. de phénol, qu'on dissout dans un litre d'eau ; on prend 25 cc. de cette solution ; on ajoute 5 cc. de solution de bromure de potassium et 10 gouttes d'HCl ; on verse ensuite la solution d'hypochlorite jusqu'à coloration jaune. Pour ce dosage, il n'y a pas utilité à se servir du chloroforme, attendu que le tribromophénol qui prend naissance se réunit en houppes, ce qui permet d'apprécier la couleur de la liqueur dans les intervalles qui séparent ces houppes.

Titrage du salol. — Le procédé ci-dessus décrit peut s'appliquer au salol ou salicylate de phénol, dont une molécule consomme 10 atomes de brome (6 pour le phénol et 4 pour l'acide salicylique). 1 cc. de la solution d'hypochlorite, dosée comme il a été dit, équivaut à $\frac{0 \text{ gr. } 0382}{x}$ de salol, si le titrage a été fait à l'aide de liqueur de Gay-Lussac, et à $\frac{0 \text{ gr. } 0428}{x}$, si l'on a employé la solution arsenicale correspondant, par litre, à 8 gr. de brome.

Pour le titrage, on prend 0 gr. 25 de salol, qu'on mélange avec de l'eau additionnée de 2 cc. de lessive de soude à 30° Baumé ; on fait bouillir pendant quelques minutes ; après refroidissement, on complète 100 cc. ; on prend 10 cc. de cette solution, sur lesquels on opère comme il a été dit ci-dessus, après addition de 5 cc. de solution de bromure de potassium et 15 gouttes d'HCl.

Recherche toxicologique de l'acide cacodylique. — MM. BARTHE et PÉRY (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mars 1901). — La méthode de M. A. Gautier, pour la recherche

de l'arsenic métalloïdique, donne d'excellents résultats, mais elle est insuffisante à mettre en évidence la présence de l'arsenic renfermé, à l'état organique, dans la molécule cacodylique, à cause de la stabilité de cette molécule, qui résiste à l'acide nitrique fumant, à l'eau régale, à l'acide chromique et même au permanganate de potasse.

Lorsque MM. Badel et Imbert se sont livrés aux recherches entreprises par eux dans le but d'étudier l'élimination de l'acide cacodylique par les urines, ils ont employé le procédé de M. A. Gautier, mais en lui faisant subir une modification consistant à neutraliser par la potasse la masse obtenue après destruction de la matière organique par l'acide nitrique, à calciner avec du nitrate de potasse et de la potasse, à chauffer avec l'acide sulfurique pour chasser l'acide nitrique, à redissoudre dans l'eau et à introduire le mélange dans l'appareil de Marsh.

MM. Barthe et Péry ont fait les expériences suivantes :

1° Ils ont pris des cheveux et de l'urine de malades ayant absorbé du cacodylate de soude et des organes d'un cobaye auquel on avait injecté du cacodylate de soude pendant quinze jours ; en utilisant la méthode de M. A. Gautier, ils ont obtenu un anneau à l'appareil de Marsh et *une forte odeur d'oxyde de cacodyle* à l'extrémité de l'appareil ;

2° Ils ont ensuite employé le mélange oxydant utilisé dans les laboratoires (nitrate de potasse 4 parties, carbonate de potasse 3, carbonate de soude 3) ; ils ont projeté dans quelques gr. de ce mélange en fusion quelques centigr. d'acide cacodylique, et ils ont senti aussitôt une odeur cacodylique ; en dissolvant le mélange dans l'eau acidulée par SO^4H^2, ils ont obtenu une solution qui, soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, a donné lieu à la formation d'un précipité de sulfure jaune d'arsenic ; ils ont abandonné pendant vingt-quatre heures, dans un flacon bouché, la liqueur chargée d'hydrogène sulfuré, et, en débouchant ensuite le flacon, ils ont senti l'odeur cacodylique qui prouvait que la molécule organique avait été incomplètement détruite.

Si l'on n'a opéré que sur 1 ou 2 milligr. d'acide cacodylique, au lieu de quelques centigr., on n'obtient pas d'odeur cacodylique au moment de la projection dans la masse en fusion, mais on retrouve cette odeur après le passage de l'hydrogène sulfuré ou dans l'appareil de Marsh après réduction par l'hydrogène naissant.

MM. Barthe et Péry ont eu recours au procédé de M. A. Gautier, avec l'addition recommandée par MM. Imbert et Badel ; avec 1 milligr. d'acide cacodylique mélangé à 100 cc. d'urine, ils ont obtenu un anneau et l'odeur cacodylique ; il en a été de même avec l'urine d'un malade qui avait pris 3 gr. de cacodylate de soude en pilules dans l'espace de trois mois, urine recueillie 70 jours après la cessation du traitement.

Ces diverses expériences montrent l'impuissance des méthodes indiquées plus haut pour la destruction complète de l'acide cacodylique.

Urine des nourrissons à l'état normal et dans la gastro-entérite. — MM. LESNÉ et MERKLEN (*Bulletin médical* du 22 mai 1901). — URINE DES NOUVEAU-NÉS A L'ÉTAT NORMAL. — *Quantité émise en vingt-quatre heures.* — 80 à 100 cc. par jour pendant les dix premiers jours ; 200 à 300 cc. du dizième au trentième jour ; 400 à 500 cc. à partir de trois mois.

Aspect, réaction, odeur. — Couleur jaune clair ou jaune pâle ; acide ; sédiment composé de cellules épithéliales, mêlées souvent à des sels uratiques ; odeur urineuse presque nulle.

Densité. — 1,009 à 1,010 dans les trois premiers jours, puis 1,002 à 1,005.

Urée. — 0 gr. 07 par vingt-quatre heures le premier jour ; 0 gr. 25 le dixième ; 0 gr. 91 le trentième ; 1 gr. 41 à cinq semaines.

Acide urique. — 0 gr. 021 par vingt-quatre heures pendant la première semaine ; 0 gr. 024 de huit à dix-sept jours ; 0 gr. 15 à cinq semaines.

Acide hippurique, créatine, créatinine, phosphates, sulfates et oxalates. — Des traces.

Chlorures. — 0 gr. 16 par vingt-quatre heures dans les quinze premiers jours ; 0 gr. 26 à deux mois ; 0 gr. 52 à six semaines.

Albumine, sucre, urobiline, indican. — Néant.

Examen cryoscopique. — Δ (point de congélation) voisin de 0 degré, oscillant entre — 0 degré 13 et — 0 degré 35 avant un mois ; entre — 0 degré 21 et — 0 degré 18 de un à deux mois.

Toxicité urinaire. — Très faible, inférieure à celle de l'urine de l'adulte.

URINE DES NOUVEAU-NÉS ATTEINTS DE GASTRO-ENTÉRITE. — Les caractères des urines des nouveau-nés ne diffèrent guère de ceux de l'urine normale lorsque la gastro-entérite est bénigne ; mais les caractères diffèrent sensiblement quand l'affection est grave.

Quantité émise en vingt-quatre heures. — Il n'est pas rare de ne pouvoir recueillir plus de 30 cc.

Aspect, réaction, odeur. — Coloration brune ; aspect sale et trouble ; acidité exagérée ; odeur pénétrante.

Densité. — De 1,015 à 1,020 et même davantage.

Urée. — 0 gr. 31 par vingt-quatre heures du dixième au trentième jour ; 0 gr. 34 de un à trois mois ; 0 gr. 48 de trois à six mois ; 1 gr. 81 de dix mois à un an.

Acide urique et urates. — Leur proportion est plus considérable qu'à l'état normal.

Créatine, créatinine, phosphates, sulfates, etc. — Egalement en

augmentation sensible; donnent à l'urine un aspect trouble et opalescent et constituent en partie le sédiment.

Chlorures. — En diminution ; 0 gr. 21 par vingt-quatre heures avant six mois ; 0 gr. 87 après cet âge dans les formes aiguës qui ont guéri, avec urines claires.

0 gr. 12 par vingt-quatre heures avant six mois ; 0 gr. 15 après cet âge dans les formes aiguës mortelles à urines foncées.

Urobiline. — Néant.

Indican. — Se rencontre fréquemment.

Sucre. — Néant.

Albumine. — Se rencontre dans 40 à 60 cas sur 100.

Examen cryoscopique. — $\Delta = -0$ degré 66 en moyenne pour les urines claires ; Δ s'éloigne de 0 degré lorsque les urines sont foncées, rares et denses ; on le voit descendre parfois au voisinage de — 2 degrés. Son chiffre moyen est — 1 degré 35.

Toxicité urinaire. — Considérablement augmentée.

Emploi de la levure de bière pour déceler les communications des nappes d'eau entre elles. — M. MIQUEL (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 juin 1901). — M. Miquel a employé avec succès la levure de bière pour déceler la communication de certains cours d'eau, puits, citernes, puisards ou gouffres avec des sources captées à plus de 10 à 15 kilomètres du lieu d'expérimentation.

Ces expériences ont été faites en employant, suivant les circonstances, de 10 à 40 kilos de levure de bière pressée, qu'on se procure actuellement dans un état de pureté satisfaisant.

On délaie la levure dans 10 à 20 fois son volume d'eau, et on jette ce mélange dans l'eau qu'on suppose en communication avec les nappes d'eau souterraines qui alimentent telle ou telle source.

Les prélèvements des eaux qu'on suppose contaminées sont toujours précédés d'essais tendant à démontrer que le *saccharomyces cerevisiæ* ne préexistait pas dans les échantillons à analyser ; ils sont effectués toutes les trois ou quatre heures, durant une période que, suivant les cas, on fait varier de quinze jours à un mois, et même davantage.

Pour retrouver la levure, on répartit, dans le plus bref délai possible, les eaux recueillies dans des matras de bouillon de peptone sucré et acidifié, de façon que le liquide résultant de ce mélange contienne environ par litre 200 gr. de saccharose, 1 gr. d'acide tartrique et à peu près autant de bitartrate de potasse ; les matras sont ensuite portés à l'étuve à 25 degrés.

Quand la levure a pénétré dans l'eau recueillie, on voit se produire, au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, au fond du matras, des taches ou colonies formées par le *saccharomyces cerevisiæ* ; bientôt une fermentation alcoolique énergique se pro-

duit, avant que les bactéries, surtout celles des fermentations lactiques, qui sont le plus à redouter, aient pu envahir puissamment le milieu sucré.

La levure ne perd pas sensiblement de son activité après de longs parcours souterrains, et l'on peut la rencontrer encore pleine de vie à l'extrémité d'aqueducs de plus de 100 kilomètres de longueur, et après un séjour de plus de deux mois, soit dans l'intérieur du sol, soit dans ces aqueducs.

Le chloroforme employé pour fixer les préparations microscopiques du sang. — M. JOSUÉ (*Société de biologie*. Séance du 15 juin 1901). — Le chloroforme est un excellent fixateur pour les préparations microscopiques du sang ; la technique à suivre consiste à étaler le sang sur la lamelle avec une baguette de verre et à sécher rapidement à l'air ; on plonge ensuite la lamelle dans le chloroforme pendant deux minutes environ ; on l'égoutte et on la laisse sécher. On peut encore verser le chloroforme sur la lamelle, la laisser en contact avec le sang, l'enlever au bout de deux minutes et laisser sécher.

Après cette opération, les éléments cellulaires du sang se colorent très facilement au moyen du triacide d'Ehrlich, de l'éosine-orange-hématéine, de la thionine, etc.

Il faut avoir soin de ne pas laver à l'eau avant de fixer le réactif colorant.

Ce mode de fixation permet d'obtenir, surtout avec le triacide, des préparations plus belles que par le procédé classique consistant à recourir à la chaleur sèche à 110 degrés.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation de l'acide tungstique d'avec l'acide molybdique. — MM. RUGGENBERG ET E. SCHMIDT (*Journ. of. am. chem. Society*, 1900, p. 772). — La méthode est basée sur la propriété que possède l'acide tungstique d'être insoluble dans SO^4H^2 concentré ou dilué, tandis que l'acide molybdique est complètement soluble. L'acide sulfurique qui convient le mieux pour faire cette séparation doit avoir pour densité 1.378.

Pour contrôler si cette méthode est exacte en présence du fer, les auteurs ont mélangé des quantités assez faibles d'acide tungstique avec une forte proportion d'oxyde ferrique, et, après l'attaque par SO^4H^2, ils ont constaté que la présence de ce composé n'avait aucune influence sur les résultats.

H. C.

Recherche qualitative des phosphates minéraux dans les scories Thomas. — M. N. V. LORENZ (*Zeits. f. der landw. Versuch. in Oesterreich*, 1900, p. 684). — L'auteur fait observer que son procédé de recherche des phosphates minéraux dans les superphosphates et la farine d'os, basé sur la présence du fluor, ne peut être appliqué directement dans le même but pour les scories Thomas. L'hydrogène sulfuré qui prend naissance se décompose avec l'acide sulfureux qui existe également, et le soufre, qui se sépare à l'état très divisé, donne aux gouttelettes un aspect laiteux, qui conduit facilement à des conclusions erronées.

Pour remédier à cet inconvénient, l'acide fluorhydrique dégagé est d'abord fixé sous la forme de sel sodique, et sa présence ensuite démontrée par la préparation du fluorure de calcium insoluble.

Les scories pures sont, d'après les essais de Lorenz, toujours exemptes de fluor ; les phosphates non minéraux peuvent en contenir de faibles quantités, mais l'épreuve qualitative ne les décèle pas ; par contre, les phosphates minéraux sont la plupart du temps suffisamment riches en fluor.

E. S.

Sur quelques réactions du cobalt. — M. ED. DONATH (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 137). — Dans la plupart des traités d'analyse, on indique que le cobalt est précipité de ses solutions par la potasse ou la soude, sous forme d'un oxyde bleu insoluble. Sous l'influence de l'air ou de la chaleur, le précipité change de couleur. L'auteur s'étonne qu'on n'ait jamais signalé le fait suivant, qu'il a eu maintes fois l'occasion d'observer et qu'il a spécialement étudié. Lorsqu'on verse, dans une solution de potasse à 30 p. 100, quelques gouttes d'une solution d'un sel de cobalt, le liquide se colore en bleu plus ou moins foncé (à chaud la coloration est plus forte), mais il se forme toujours, en même temps, un précipité d'oxyde plus ou moins abondant.

Le phénomène est encore plus frappant, si l'on fait tomber un fragment de potasse ou de soude caustique dans une solution chaude d'un sel de cobalt. De même, si l'on projette du carbonate ou du phosphate de cobalt dans une solution concentrée et chaude de potasse, on observe une coloration bleue intense du liquide.

La solution filtrée, abandonnée à l'air, laisse déposer peu à peu un précipité brun-noirâtre, lequel est un oxyde intermédiaire (compris entre Co^3O^4 et Co^2O^3). L'eau oxygénée donne immédiatement, avec cette solution bleue, le même précipité. Cette propriété de l'oxyde de cobalt a été utilisée par l'auteur pour caractériser le cobalt. L'essai au chalumeau, par la coloration de la perle de borax, donne souvent des résultats incer-

tains, à cause de la présence d'autres oxydes qui masquent la coloration du borax par l'oxyde de cobalt. L'auteur a essayé divers minerais de cobalt qui, après avoir été pulvérisés et grillés, ont été projetés dans une solution concentrée et bouillante de potasse. Immédiatement la belle coloration bleue s'est manifestée. L'oxyde de cobalt du commerce se comporte d'une façon analogue. La limaille de cobalt métallique donne également, après grillage, la même solution bleue avec la potasse concentrée, et l'intensité de la coloration augmente avec la durée de la chauffe.

L'oxyde de cuivre se comporte d'une façon analogue, en présence de la potasse concentrée et bouillante. La solution bleue se produit aussi bien avec les sels cuivriques qu'avec l'oxyde obtenu par grillage du cuivre métallique. Il est aisé de distinguer la solution bleue provenant du cobalt de celle qui a pour origine le cuivre. L'addition à la solution de cuivre de sel de Seignette en poudre ne produit aucun changement dans la coloration. Pour le cobalt, la coloration disparaît presque complètement, et, si la solution est concentrée, la teinte passe au rouge.

Le cyanure de potassium décolore instantanément la solution cuivrique, mais il colore en jaune la solution cobaltique. De plus, cette dernière se colore rapidement en brun foncé à la surface. On pourra donc, de cette façon, caractériser le cobalt en présence du cuivre. Si le tartrate double maintient la coloration bleue ou la rend plus intense, on se trouve en présence du cuivre. Si la liqueur se décolore ou vire au rouge, c'est qu'il y a du cobalt. Le cyanure de potassium permet de déceler un mélange des deux oxydes. Si, après avoir constaté la présence du cuivre par le sel de Seignette, on soumet la liqueur bleue primitive à l'essai au cyanure, on n'observe qu'une décoloration complète s'il n'y a que du cuivre, mais on a une coloration jaune, avec une zône brune à la surface, s'il y a en même temps du cobalt.

L'auteur a montré qu'en présence de la potasse ou de la soude concentrée, la dissolution de l'oxyde de cobalt n'est jamais complète. Toutefois, si l'on ajoute de la glycérine à la potasse ou à la soude, l'oxyde de cobalt se dissout complètement, en produisant une coloration bleue très intense. Une ébullition prolongée ne détermine pas de précipitation. La solution bleue prend bientôt une belle coloration verte sous l'influence de l'oxygène de l'air. L'eau oxygénée produit cette coloration instantanément.

L'auteur donne l'explication suivante du phénomène : d'après la théorie des ions, lorsqu'on met en présence des solutions étendues de potasse et d'un sel de cobalt, il y a dissociation des ions d'après la formule :

$$CoSO^4 + 2(KOH) = Co\langle{}^{OH}_{OH} + K^2SO$$

Dans le cas des solutions concentrées, on a :

$$CoSO^4 + 4KOH = Co\begin{matrix} / OK \\ \backslash OK \end{matrix} + K^2SO^4 + 2H^2O$$

Enfin, dans le cas où l'oxyde de cobalt se trouve en suspension dans la potasse concentrée, on a :

$$Co\begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix} + 2KOH = Co\begin{matrix} / OK \\ \backslash OK \end{matrix} + 2H^2O$$

J. W.

Caractérisation du fluor, de l'arsenic et de la silice par l'essai au chalumeau. — M. J.-W. RICHARDS (*Engineer. and mining Journal*, 1901, p. 727). — *Fluor.* — L'auteur dit que, dans l'essai des fluorures par fusion avec le bisulfate de potassium, l'emploi du bois du Brésil, pour caractériser les vapeurs acides, n'est pas bon. Il vaut mieux faire la fusion dans un tube fermé de 5 à 8 millimètres de diamètre, en chauffant régulièrement le tube, placé presque horizontalement. Un anneau de silice se forme juste au-dessus de l'essai, et l'odeur du gaz est souvent tout à fait nette. On refroidit le tube ; on le casse au-dessous de l'anneau de silice et on l'approche verticalement du nez. A ce moment, on perçoit distinctement l'odeur de l'acide fluorhydrique, et, avec un peu d'expérience, on peut la distinguer aussi facilement que celle de l'ammoniaque. Une seconde preuve consiste à faire couler lentement un peu d'eau sur l'anneau de silice. Si c'est un anneau de sel volatil, il disparaît ; si c'est de la silice, il devient gélatineux, ce que l'on constate en l'examinant à la loupe.

Arsenic. — Tous les arséniates donnent l'odeur de l'arsenic et un enduit sur le charbon, mais quelquefois la réaction se produit lentement et peut échapper à l'observation. Mélangés avec de la poudre de charbon et du carbonate de soude, et fondus dans le tube ouvert ou le tube fermé, certains arséniates résistent, par exemple ceux de zinc. Au contraire, en mettant le mélange à l'extrémité inférieure d'un tube ouvert et chauffant avec la flamme réductrice du chalumeau, introduite dans le tube, on a toujours un anneau d'arsenic.

Cet essai est aussi très bon pour les composés du mercure, les antimoniates, les tellurures et les séléniures.

Silice. — Beaucoup de silicates sont attaqués rapidement par le phosphate de soude ammoniacal ; les bases sont dissoutes, et la silice se présente sous forme de squelette. Cependant, par un long soufflage, quelquefois la silice se dissout dans la perle, et, si l'on a employé seulement un très petit morceau du minéral, la perle peut être absolument claire.

On reconnaît alors la silice à ce que, si le minéral est de cou-

leur foncée, les bords sont attaqués et deviennent blancs et incolores ; s'il est blanc ou de couleur claire, le soufflage doit être interrompu plusieurs fois, et, avec une loupe, on reconnait la silice flottant dans la perle.

Si la perle est limpide, l'addition ultérieure d'un morceau ayant le tiers du volume de cette dernière donne toujours, après soufflage, une opalescence laiteuse, due à la silice. Pour les silicates qui sont attaqués lentement et se dissolvent sans montrer de squelette (silicate d'aluminium, de glucinium et de zirconium), par un soufflage prolongé pendant cinq minutes, on dissout assez de silice pour rendre la perle opalescente. Les minéraux qui se dissolvent lentement dans le phosphate de soude ammoniacal et ne contiennent pas de silice sont principalement le corindon, le diaspore, le chrysoberil, la cassitérite, les spinelles, la chromite, la gahnite et la xénotime.

P. T.

Nouvelle méthode de dosage de l'alumine. — MM. ALLEN et GOTTECHALK (*Amer. chem. Journ.* 1900, p. 292). — Cette méthode est basée sur la précipitation par l'acide carbonique d'une solution contenant l'alumine à l'état d'aluminate ; il se forme, dans ces conditions, un carbonate basique d'alumine, qui peut être converti en hydrate normal lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau contenant un peu d'un sel ammoniacal. Les auteurs ont établi que l'hydrate d'alumine obtenu de cette façon est beaucoup plus lourd et plus aisément lavable que le précipité ordinairement produit par l'ammoniaque ; on peut donc opérer sur une plus grande proportion de l'échantillon à analyser. Les résultats obtenus ne sont pas influencés par la présence des sulfates, mais les bases alcalino-terreuses et la lithine doivent être éliminées.

La façon d'opérer est la suivante : la solution contenant l'alumine est neutralisée par l'ammoniaque, si elle est acide, et l'on y ajoute une solution de potasse caustique fraîchement préparée, goutte à goutte et jusqu'à ce que le précipité produit soit complètement redissous. Les auteurs recommandent de mesurer exactement cette quantité de solution potassique employée, de façon à pouvoir déduire les impuretés qu'elle pouvait contenir (silice, fer, alumine) du poids total d'alumine obtenue (1).

Dans la solution alcaline ainsi obtenue, on fait passer un courant d'acide carbonique pendant quelque temps ; le précipité obtenu est filtré, lavé et transvasé dans la même fiole où s'est faite la précipitation, et on le fait bouillir avec 200 cc. d'eau, à laquelle on a ajouté une petite quantité de chlorure ou de

(1) Si l'on emploie une solution de potasse pure, qu'on peut trouver dans le commerce avec facilité, il est évident que cette recommandation peut être négligée (*Note du traducteur*).

nitrate d'ammonium; cette ébullition doit-être maintenue pendant environ trois minutes; puis on abandonne au repos; le liquide surnageant est décanté sur un filtre; on ajoute de l'eau; on fait bouillir; on décante, et on répète encore une ou deux fois ces mêmes opérations; finalement, le précipité d'hydrate d'alumine est lavé sur le filtre, séché, calciné et pesé. H. C.

Méthode volumétrique de dosage du cuivre. — M. PARR (*Jour. of. am. chem. Society*, 1900, p. 652). — Cette méthode est une modification de celles indiquées par Wallace et Smith, puîs par Meade.

Une solution contenant environ 0 gr. 04 de cuivre et 1 à 2 p. 100 d'AzO^3H est réduite par l'addition de quelques cc. d'acide sulfureux en solution concentrée ou par une solution à 10 p. 100 de sulfite de soude, puis chauffée. On ajoute ensuite 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium. Le précipité de sulfocyanure cuivreux est filtré sur un filtre en amiante et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décolorent plus le permanganate. Le précipité est transvasé dans un bécher, et on l'additionne de 2 à 3 cc. d'une solution à 10 p. 100 de soude caustique; on chauffe à 70 degrés; on verse ensuite de la solution décinormale de permanganate de potasse, jusqu'à ce que la couleur jaune du précipité devienne verte. A ce moment, on additionne le tout de SO^4H^2 au 1/5, en quantité telle que la solution soit parfaitement limpide; on chauffe celle-ci à 60 ou 70 degrés et on continue l'addition de la solution de permanganate jusqu'à coloration rose persistante.

Cette réaction est représentée par l'équation :

$$10\,CuCAzS + 7K^2Mn^2O^8 + 21H^2SO^4 = 7K^2SO^4 + 14MnSO^4 + 18CAzH + 10\,CuSO^4 + 16H^2O$$

avec laquelle on peut déduire que 1 cc. de permanganate N/10 est équivalent à $\frac{63.3}{7}$ milligrammes de cuivre.

H. C.

Evaluation de la pyrrhotite dans les minerais pyriteux. — M. F.-B. CARPENTER (*Journ. of. amer. chem. Society*, 1900, p. 639). — La présence de la pyrrhotite Fe^7S^8 dans les minerais pyriteux se manifeste par sa propriété d'être attirable à l'aimant. L'auteur indique une méthode de dosage qui est basée sur la propriété qu'ont les pyrites FeS^2 d'être insolubles dans HCl concentré, tandis que la pyrrhotite y est soluble. On détermine la proportion de matière insoluble danc HCl concentré et chaud; on déduit le sable ou la silice de ce résidu; la différence donne la pyrite FeS^2. On détermine le soufre total contenu dans l'échantillon, et, connaissant la proportion de pyrite, il est facile de calculer celle de pyrrhotite. H. C.

Analyse des argiles. — M. B. M. MARGOSCHES (*Centralblatt für Glas. Industrie und Keramiks*. Vienne, 1900). — L'auteur donne, dans ce travail, que nous ne pouvons analyser complètement à cause de son étendue, une description très détaillée de toutes les méthodes employées dans l'industrie et les laboratoires pour l'analyse des argiles. Il s'applique surtout à faire ressortir l'importance des détails opératoires, sur lesquels on n'insiste pas assez dans les traités d'analyse, et, à ce point de vue, son mémoire sera un précieux auxiliaire pour tous les chimistes désireux de se familiariser avec cette question.

L'auteur ne se contente pas de citer et de décrire les méthodes puisées aux meilleures sources, mais il donne la théorie de toutes les réactions qui s'opèrent. Son exposé est, par cela même, d'une très grande clarté. Les observations personnelles de l'auteur sont nombreuses et contribuent à donner à son ouvrage un cachet d'originalité.

Pour terminer, M. Margosches donne les poids atomiques des divers éléments qui entrent en jeu dans ses analyses, tels qu'ils résultent des expériences les plus récentes et les plus autorisées, ainsi que les facteurs qu'on doit employer pour le calcul des résultats analytiques.

Voici quels sont ces facteurs :

Corps trouvé	corps cherché	facteur
Al^2O^3	Al^2	0,53033
CaO	Ca	0,71428
$CaSO^4$	CaO	0,41159
Fe^2O^3	Fe^2	0,70000
Fe^2O^3	2FeO	0,90000
2KCl	K^2O	0,63203
K^2PtCl^6	K^2O	0,19411
K^2SO^4	K^2O	0,54083
K^2SO^4	2KCl	0,85570
$Mg^2P^2O^7$	2Mg	0,21875
$Mg^2P^2O^7$	2MgO	0,36243
Mn^3O^4	3Mn	0,72051
2NaCl	Na^2O	0,53076
Na^2SO^4	Na^2O	0,43683
Na^2SO^4	2NaCl	0,82302
$Mg^2P^2O^7$	P^2	0,27837
$Mg^2P^2O^7$	P^2O^5	0,63757
$BaSO^4$	S	0,13733
$BaSO^4$	SO^3	0,34293

S. W.

Dosage de la morphine par la réduction du nitrate d'argent. — M. C. REICHARD (*Chem. Zeit.*, 1900, 24, p. 1061). — Une solution étendue d'un sel de morphine, additionnée de nitrate d'argent étendu, se décompose suivant l'équation :

$$C^{17}H^{17}AzO(OH)^2 + 2AgAzO^3 = C^{17}H^{17}AzO^3 + 2Ag + 2(HAzO^3)$$

A froid, il faut quelques heures pour que la réaction soit complète. A chaud, la réaction, bien que plus rapide, demande un certain temps pour être complète.

On recueille le précipité d'argent sur un filtre ; on le lave à l'eau bouillante ; on le sèche à 130-150 degrés, puis on incinère le précipité avec le filtre. 2 atomes d'argent correspondent à 1 molécule de morphine cristallisée $C^{17}H^{19}AzO^3 + H^2O$.

Si la morphine est à l'état de chlorhydrate, il suffit, après le lavage à l'eau bouillante, de dissoudre par l'ammoniaque le chlorure d'argent qui s'est formé. Le procédé est applicable en présence d'autres bases organiques ; on doit toujours opérer la réduction à la température de l'ébullition, et les solutions ne doivent être ni trop étendues, ni trop concentrées. On peut également avoir recours à la volumétrie. Il suffit d'ajouter un excès de nitrate d'argent et de titrer par le chlorure de sodium le nitrate restant après la réaction.

J. W.

Variations de la teneur du lait en matières sèches. — MM. A. REINSCH et H. LUHRIG (*Milchzeitung*, 1900, n° 36). — Les auteurs ont remarqué depuis longtemps que la substance sèche déterminée pondéralement peut différer assez fortement de la valeur qu'on obtient d'après la formule de Fleischmann, particulièrement lorsqu'il s'agit d'échantillons de laits prélevés depuis quelque temps. Kirchner et Höft avaient déjà fait les mêmes remarques, et on peut supposer que le lait subit des pertes de matière sèche pendant sa conservation. En réalité, ces pertes se produisent et sont causées par l'activité des microorganismes ; il y a transformation du lactose en acide lactique, acides organiques volatils et acide carbonique ; les diminutions ne sont pas régulières, car elles dépendent de la température, du nombre et de l'espèce des microorganismes en activité. Malgré la diminution de la matière sèche, le poids spécifique du lait reste presque absolument constant, et, comme la teneur en beurre ne change pas, il est évident que la formule de Fleischmann doit donner des valeurs inexactes pour de tels échantillons.

Pour expliquer la constance du poids spécifique, les auteurs admettent que les matières volatiles qui se forment par la décomposition du lait continuent à influencer la densité, mais

qu'elles disparaissent par l'évaporation dans le dosage direct de la matière sèche. Il est exact qu'on a toujours trouvé des acides volatils dans les eaux de condensation provenant de ces laits anormaux.

10 à 12 heures de conservation suffisent pour modifier la matière sèche de manière à produire des différences de 0,2 p. 100 sur les nombres calculés au moyen de la formule de Fleischmann.

Les auteurs proposent de ne plus tenir compte des valeurs obtenues par cette méthode, mais de ne conserver que celles obtenues par la détermination directe ; nous pensons que la détermination indirecte sera toujours intéressante à faire, puisqu'on obtient ainsi une idée de ce qu'était la matière sèche du lait à l'origine.

Pour déterminer le mouillage, les auteurs utilisent le poids spécifique du sérum, qui, d'après leurs observations, ne subit que de faibles variations après 3 jours de conservation du lait ; en été, c'est le seul critérium pour les laits coagulés. Pour obtenir le sérum, on place le lait pendant une nuit dans des flacons bien bouchés dans l'armoire d'incubation ; le sérum ainsi obtenu n'est pas différent de celui de la coagulation spontanée.

La détermination de la matière sèche dans le lait coagulé, rendu liquide par l'ammoniaque, ne donne pas de résultats utilisables.

E. S.

Recherche de la nicotine. — M. SCHINDELMEISTER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1899, p. 703). — Si, à la nicotine, on ajoute une goutte de formaldéhyde à 30 p. 100, exempte d'acide formique, puis une goutte d'AzO^3H concentré, on obtient une coloration rose intense. Il est préférable de laisser reposer le mélange de nicotine et de formaldéhyde pendant quelques heures ; dans ces conditions, il se forme un résidu solide, qui, par addition d'une goutte d'AzO^3H, prend la coloration indiquée. Avec 0 gr. 0005 de nicotine, la réaction est encore bien nette ; avec 0 gr. 005 ou 0 gr. 01, la solution est rouge sombre ; si la nicotine est en présence de résine, la solution nitrique est rouge sang. Il est préférable de ne prendre que très peu de formaldéhyde, car, au bout de très peu de temps, la solution se colore en vert. La solution de nicotine et de formaldéhyde ne doit pas non plus être évaporée au bain-marie, car la nicotine se volatilise et le trioxyméthylène qui se forme s'échappe avec l'acide nitrique. La réaction s'effectue aussi bien et même mieux si, au lieu de formaldéhyde, on prend l'acide formique pur. La coloration qui prend naissance persiste pendant une journée.

La réaction est caractéristique pour la nicotine ; la conicine et les autres bases analogues, comme les produits de putréfaction de la viande, ne donnent pas cette réaction.

C. F.

Solubilité de quelques alcaloïdes dans le tétrachlorure de carbone. — M. SCHINDELMEISTER (*Chemiker Zeit.*, 1901, p. 129). — L'auteur fait, tout d'abord, remarquer les différences qui existent dans les résultats obtenus par les auteurs au sujet de la solubilité des alcaloïdes dans les principaux dissolvants (alcool, alcool amylique, éther, chloroforme, benzine, etc). D'après lui, ces différences proviennent des conditions particulières dans lesquelles ces déterminations ont été effectuées : température, état de l'alcaloïde (cristallin ou amorphe), pureté du dissolvant. Ayant étudié la solubilité des différents alcaloïdes dans le tétrachlorure de carbone, il recommande, pour obtenir des résultats comparables, d'opérer de la façon suivante :

L'alcaloïde est, d'abord, placé pendant deux semaines sur de la chaux vive dans un exsiccateur ; on le met ensuite en contact pendant vingt-quatre heures avec du tétrachlorure de carbone ; ce temps écoulé, on filtre et on évapore une partie aliquote de la solution dans une étuve à air à 70 degrés ; après évaporation complète du liquide, on laisse le résidu pendant deux heures à l'étuve ; on pèse après refroidissement dans l'exsiccateur. On ramène par le calcul à la quantité d'alcaloïde dissous dans 100 parties de dissolvant. L'auteur opère à la température de 17 degrés.

Dans ces conditions, voici la solubilité de quelques alcaloïdes :

Morphine.	0.032	p. 100
Codéïne	1.328	—
Papavérine	0.203	—
Narcéine	0.011	—
Atropine	1.136	—
Cocaïne	18.503	—
Strychnine	0.645	—
Brucine	1.973	—

La vératrine est beaucoup plus soluble ; on peut en dissoudre jusqu'à 60 parties.

L'auteur recommande, enfin, de bien purifier le tétrachlorure de carbone employé et de n'opérer que sur le produit bouillant à 76 degrés. C. F.

Faux ratanhia. — M. MARSDEN (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 618). — Cette racine, dont l'origine botanique n'a pu être déterminée, ressemble au ratanhia de Guayaquil, étudié il y a environ quinze ans par M. Holmes.

Le ratanhia de Guayaquil semble ne pas être un *krameria*, mais un genre voisin. M. Feuilloux y a trouvé des cristaux étoilés d'oxalate de chaux, qu'on rencontre aussi dans le faux ratanhia et qui n'existent ni dans le ratanhia officinal, ni dans les autres espèces commerciales de ratanhia. A. D.

Dosage des matières organiques et du carbone dans les eaux. — M. J. KŒNIG (*Zeits. f. Nahrungs u. Genussmittel*, 1904, p. 193). — L'auteur rappelle le procédé classique au permanganate pour déterminer la matière organique dans les eaux. Cette détermination se fait, comme l'on sait, à l'aide d'une solution de permanganate de potassium N/100, titrée à l'aide de l'acide oxalique. On opère l'oxydation à l'ébullition, en liqueur acide et en liqueur alcaline. Dans ces conditions, ce ne sont pas seulement les matières organiques qui s'oxydent, mais aussi les nitrites, les sulfures, le carbonate de fer, etc. Le tableau suivant donne, pour divers composés organiques et minéraux, les proportions d'oxygène absorbé.

Acide humique	$C^{60}H^{54}O^{27} + 120O = 60CO^2 + 27H^2O$
Dextrine	$C^6H^{10}O^5 + 12O = 6CO^2 + 5H^2O$
Acide oxalique	$C^2H^2O^4 + O = 2CO^2 + H^2O$
Carbonate de fer. . . .	$2FeCO^3 + 3H^2O + O = 2Fe(OH)^3 + 2CO^2$
Nitrite de potassium . . .	$KNO^2 + O = KNO^3$
Sulfure de potassium . .	$KHS + 4O = KHSO^4$.

Ce qui fait que, pour :

	Oxygène — milligr.
100 parties d'acide humique, il faut. .	14.9
100 parties de dextrine	88.8
100 parties d'ac. oxalique	17.7
100 parties de carbonate de fer	13.8
100 parties de nitrite de potassium . .	18.8
100 parties de sulfure de potassium . .	88.8

On voit, par ce qui précède, combien il est difficile de se faire une idée sur la nature des matières organiques contenues dans une eau, si l'on ne considère que l'oxygène absorbé.

Le procédé au permanganate peut néanmoins rendre des services, lorsqu'il s'agit de déterminer le degré de pureté d'une eau potable. Il n'en est plus de même lorsqu'on désire examiner une eau contenant une forte proportion de matières organiques de toute nature. Même filtrée, une telle eau est trop chargée d'impuretés pour qu'on puisse entreprendre l'oxydation directement par le permanganate. Il faut l'étendre de 10 et même de 100 fois son volume d'eau distillée. Sans compter les erreurs qui se produisent toujours quand il faut multiplier les résultats par 10 ou par 100, on doit encore considérer que l'eau distillée ajoutée renferme une certaine quantité d'oxygène et de matière organique.

L'auteur, pour parer à tous ces inconvénients, a imaginé une méthode qui permet de brûler tout le carbone des matières organiques et de recueillir dans une solution de potasse ou de

soude tout l'acide carbonique formé. Il a soin, au préalable, de purger l'eau à examiner de l'acide carbonique libre qu'elle peut contenir,

Voici le mode opératoire qu'il recommande :

On filtre 1500 cc. (ou 250 cc., si l'eau est très sale) de l'eau à examiner sur un creuset de Gooch (de 100 cc. environ), garni d'amiante. La filtration doit se faire rapidement, et, dans ce but, on emploie la trompe à vide. On lave le résidu resté sur le filtre avec très peu d'eau distillée.

On verse l'eau filtrée dans un grand ballon en verre, et, après avoir ajouté 10 cc. de SO^4H^2 dilué, on chauffe pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux. On chasse ainsi tout l'acide carbonique. Après avoir laissé refroidir, on ajoute 3 gr. de permanganate de potassium, 10 cc. d'une solution de sulfate de mercure à 20 p. 100 et 40 cc. de SO^4H^2 dilué ; on fait communiquer le réfrigérant ascendant avec une série de tubes en U, dont le premier contient 20 cc. de SO^4H^2 concentré, le deuxième du chlorure de calcium, le troisième et le quatrième de la chaux sodée, et le cinquième du chlorure de calcium et de la chaux sodée. Le ballon qui contient l'eau est surmonté d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un laisse passer le tube du réfrigérant et l'autre un tube à entonnoir dont la partie supérieure est garnie de chaux sodée, tandis que la partie inférieure plonge jusqu'au fond du ballon. Lorsque la communication du réfrigérant avec les tubes en U est établie, on chauffe le ballon, d'abord doucement, de manière à avoir un dégagement gazeux lent et régulier. On suit la marche de l'opération à l'aide du premier tube qui contient SO^4H^2. Lorsque le dégagement gazeux a cessé et que SO^4H^2 commence à monter dans le tube, on retire le brûleur ; on relie avec un aspirateur et on ouvre le robinet du tube à entonnoir. (Ce dernier contient de la chaux sodée, qui retient l'acide carbonique de l'air).

On fait passer ainsi un courant d'air pendant une demi-heure environ. La totalité de CO^2 est alors passée dans les tubes 3 et 4, où il à été fixé. Il est bon de maintenir l'eau contenue dans le ballon à une légère ébullition pendant le passage de l'air. On est sûr, de cette façon, de chasser complètement CO^2.

Les tubes 3 et 4 sont alors enlevés du support, après avoir été fermés à chaque extrémité. On attend une demi-heure avant de les peser.

On peut se servir des mêmes tubes pour 5 ou 6 opérations, sans changer la chaux sodée. Ce n'est guère que le troisième tube qui absorbe CO^2. Le quatrième n'en absorbe pas d'une façon sensible. Ce n'est que lorsque la pesée accuse dans ce tube une augmentation de poids de 2 ou 3 miligr. qu'il devient nécessaire de changer la chaux sodée du tube 3.

Si l'on veut maintenant connaître la proportion de carbone con-

tenu dans les matières en suspension dans l'eau, on introduit l'amiante avec les matières retenues par la filtration dans un petit ballon de 250 cc. ; on ajoute 10 cc. de sulfate mercurique à 20 p. 100 et 10 cc. d'une solution d'acide chromique à 50 p. 100. On fait circuler l'eau dans le réfrigérant, et on fait couler, par le tube à entonnoir, 50 cc. de SO^4H^2 concentré. On chauffe légèrement, de manière que le gaz se dégage bulle à bulle. Lorsqu'il se produit des soubresauts dans l'appareil, on arrête le feu ; on aspire et on procède comme il a été dit plus haut.

Si la matière organique qui était en suspension dans l'eau et qui a été retenue par l'amiante contenait des carbonates alcalino-terreux, il faudrait la faire bouillir avec SO^4H^2 avant l'oxydation par l'acide chromique.

L'emploi du permanganate n'est pas recommandable pour l'oxydation des matières organiques en suspension, car la réaction est tumultueuse et le dégagement de CO^2 difficile à régler.

L'auteur donne les résultats des expériences qu'il a exécutées sur des matières organiques de composition connue en solution dans l'eau.

Les essais ont porté sur l'acide oxalique, le sucre cristallisable, l'empois d'amidon. Ces diverses substances ont été dissoutes dans 500 cc. d'eau et traitées par le permanganate d'après le procédé décrit plus haut.

MATIÈRE TRAITÉE	POIDS de la substance employée	CO^2 recueilli	CO^2 trouvé	CO^2 calculé
1° Acide oxalique.				
1er essai	0 gr. 2000	0 gr. 1326	18.10 p. 100	19.05 p. 100
2e »	0 2000	0 1409	19.23 »	19.05 »
3e »	0 2000	0 1368	18.67 »	19.05 »
4e »	0 2000	0 1375	18.76 »	19.05 »
2° Sucre cristallisé.				
1er essai	0 gr. 2500	0 gr. 3836	41.81 »	42.10 »
2e »	0 2500	0 3860	42.15 »	42.10 »
3° Empois d'amidon.				
1er essai (*a*) (1) ...	0 gr. 2500	0 gr. 3370	36.89 »	37.83 »
2e » (*b*)	0 2413	0 3396	38.42 »	38.11 »
3e » (*c*)	0 2483	0 3488	38.35 »	38.21 »

L'auteur a essayé d'oxyder par le même procédé la caséine et le saindoux, mais l'oxydation par le permanganate n'est pas complète.

(1) L'amidon (*a*) renfermait 14.77 p. 100 d'eau et les amidons (*b*) et (*c*) 14.15 p. 100.

L'acide chromique, par contre, a fourni des résultats très satisfaisants.

Les essais ont porté sur la caséine en poudre sèche, le saindoux, le foin, le trèfle et la paille de pois.

MATIÈRE TRAITÉE	POIDS de la substance employée	CO^2 recueilli	CO^2	
			trouvé	calculé
1° Caséine dissoute à l'aide d'un peu de potasse.				
1er essai	0 gr 2475	0 gr. 4281	47.22 p. 100	46.91 p. 100
2e »	0 2375	0 4108	47.22 »	46.91 »
2° Saindoux.				
1er essai	0 gr. 1720	0 gr. 4587	74.23 »	76.50 »
2e »	0 1544	0 4203	75.64 »	76.50 »
3e »	0 1390	0 3820	76.36 »	76.50 »
4e »	0 1666	0 4584	76.47 »	76.50 »
3° Foin ordinaire......	0 gr. 1720	0 gr. 2635	41.88 »	41.47 »
Foin de trèfle......	0 2159	0 3318	41.95 »	42.43 »
Paille de pois......	0 1761	0 2785	43.17 »	43.65 »

L'auteur insiste sur l'avantage que présente son procédé de pouvoir être appliqué même lorsque les eaux sont fortement chargées de matière organique. Avec le procédé classique au permanganate de potasse, les résultats ne sont qu'approximatifs et souvent même ils sont complètement inexacts. J. W.

Dosage des matières organiques dans l'eau. — M. DE RIDDER (*Journal de pharmacie d'Anvers* de juin 1901). — A propos des recherches de M. Duyk (1), démontrant l'influence des chlorures sur les quantités de permanganate de potasse employées pour le dosage des matières organiques dans l'eau d'après le procédé Kübel-Tiemann, M. de Ridder s'est demandé si, en opérant en solution alcaline, d'après le procédé Schulze-Trommsdorff, on ne parviendrait pas à obtenir des résultats concordants, sans recourir au traitement par l'oxyde d'argent recommandé par M. Duyk.

On sait que le procédé Schulze-Trommsdorff consiste à faire agir une quantité déterminée de solution N/100 de permanganate de potasse sur l'eau alcalinisée par la soude caustique et à faire bouillir pendant 10 minutes; après refroidissement à 60 degrés, on acidifie par l'acide sulfurique ; on décolore par une quantité

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 121.

de solution N/100 d'acide oxalique égale à celle de caméléon ajoutée, et on détermine, dans le liquide encore chaud, l'excès d'acide oxalique avec la solution N/100 de caméléon.

M. de Ridder a dosé, par ce procédé, la quantité de matières organiques contenue dans plusieurs échantillons d'eau ; il a additionné ces échantillons d'eau de quantités variables de chlorure de sodium, et il a obtenu des résultats sensiblement concordants.

Avec le procédé Schulze-Trommsdorff, on acidifie, il est vrai, la liqueur, mais l'action de l'acide sulfurique est de si courte durée que la formation d'acide chlorhydrique paraît être nulle ou à peu près et que, par conséquent, la présence des chlorures ne peut exercer aucune influence sur les résultats de l'analyse.

Il est bon de se servir de soude caustique fraîchement fondue dans une capsule d'argent ; il est important de n'ajouter l'acide sulfurique qu'après refroidissement à 60 degrés, de finir les opérations avant refroidissement complet et de ne jamais soumettre le liquide acidifié à un nouveau chauffage.

Réactions du furfurol sur les hydrates de carbone. — M. C. NEUBERG (*Zeits. d. deuts. Zuckerindustrie,* 1901, p. 270). — L'auteur a utilisé les réactions de Nolisch Udransky à l'α-naphtol, de Seliwanoff à la résorcine et les deux réactions de Tollens avec l'orcine et la phloroglucine. Il a fait les essais avec les corps suivants : aldéhyde glycolique, aldéhyde glycérique, glycérose, l-érythrose, i-tétrose, d-lyxose, d-arabinose, r-arabinose, l-cétoarabinose, i-cétogalactose, acide d-oxygluconique, aldéhyde de l'acide mucique, formose. Tous ces corps ont donné la réaction de l'α-naphtol. La réaction de Seliwanoff marche généralement avec les cétoses ; l'acide oxygluconique la donne également. Sauf pour l'aldéhyde glycolique et le cétogalactose, la réaction à la phloroglucine apparaît avec tous les corps essayés, mais avec des intensités différentes : elle est plus faible pour l'aldéhyde glycérique, le glycérose, le l-érythrose et le i-tétrose L'aldéhyde glycérique donne la réaction de l'orcine comme un pentose ; l'aldéhyde glycolique, le l-érythrose, le i-tétrose et le i-cétogalactose donnent des résultats négatifs. Les deux réactions de Tollens devront être étudiées à nouveau sur la l-cétoarabinose, ce corps n'ayant pas été essayé à un état de pureté suffisant. On voit que la réaction à l'orcine est plus spécifique des pentoses que celle à la phloroglucine. D'après Neuberg, la formation colorée serait due à la condensation des phénols employés avec les acides humiques. E. S.

Dosage de l'acide nitrique dans les eaux potables. — M. le Dr N. KOSJAMIN (*Arch. für Hyg.* 1900, p. 372). — L'auteur s'est appuyé dans son étude sur la réaction colorée très sen-

sible que donne la brucine avec l'acide nitrique. Sa méthode de dosage est la suivante :

5 cc. de l'eau à essayer sont introduits dans une capsule de porcelaine et l'on ajoute goutte à goutte à cette eau le liquide d'une burette graduée contenant une solution de brucine dans SO^4H^2 (cette solution doit contenir 0 gr. 01 de brucine pour 30 cc. d'acide sulfurique de densité 1,837-1,840). On arrête l'addition de brucine dès qu'une coloration rose reste persistante après agitation du liquide. Cette opération doit se faire trois fois pour un même essai et l'on prend la moyenne des lectures sur la burette.

D'après le nombre de cc. de solution de brucine employés, on obtient, en se reportant au tableau établi par l'auteur, la teneur en AzO^3H de l'eau examinée. Pour une eau supposée contenir plus de 20 milligr. par litre de AzO^3H, l'auteur recommande de la diluer par addition d'eau distillée à la moitié ou au quart.

Pour établir le tableau indiquant, d'après le nombre de cc. de la solution de brucine employés, la teneur en AzO^3H, l'auteur a préparé des solutions exactement connues d'azotate de potasse dans l'eau distillée. Il titrait ensuite à la brucine et en a déduit les chiffres suivants :

Milligr. d'acide azotique anhydre par litre dans la solution d'épreuve.	cc. de la solution de brucine employés.
—	—
Pour 1	7.5
— 2	6.9
— 3	6.7
— 4	6.5
— 5	6.3
— 6	6.2
— 7	6 1
— 8	6.0
— 9	5.9
— 10	5.8
— 11	5 7
— 12	5.6
— 13	5.5
— 14	5.4
— 15	5.3
— 16	5.2
— 17	5.1
— 18	5.0
— 19	4.9
— 20	4.8

Ce tableau indique que la quantité de brucine employée est proportionnelle à la quantité d'AzO^3H en présence.

L'auteur a mélangé ces solutions d'azotate de potasse avec du chlorure de sodium, avec de l'urine, du caramel, et de l'albumine, et il a pu constater que, même en présence de ces diffé-

rents corps, les chiffres de son tableau conservaient leur valeur. Des contre-analyses faites suivant la méthode de Schulze et Tiemann ont donné la preuve de la précision du procédé.

Il est important que la densité de l'acide sulfurique employé pour dissoudre la brucine soit exactement comprise entre 1,837 et 1,840 ; cette solution devra toujours être fraîchement préparée pour l'analyse. Enfin, l'auteur recommande encore de faire préalablement bouillir l'eau à essayer pendant dix minutes avec de l'acide sulfurique (10 gouttes pour 100 d'eau).

Séparation du cuivre et du cadmium. — M. G. BORNEMANN (*Engineer. and mining Journal*, 1900, p. 424). — La solution, modérément concentrée, est rendue faiblement acide par AzO^3H, puis chauffée à l'ébullition. On ajoute ensuite une solution bouillante d'acide oxalique, saturée à froid, en quantité un peu plus que suffisante pour précipiter tout le cuivre.

On chauffe au bain-marie, jusqu'à complète limpidité de la liqueur ; on décante soigneusement sur un filtre, après addition d'un peu d'AzO^3H et d'acide oxalique ; le précipité est lavé avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau distillée bouillante ; le précipité d'oxalate de cuivre est séché, enlevé du filtre et introduit dans un creuset de Rose ; on ajoute ensuite les cendres du filtre avec un peu de soufre et on calcine dans un courant d'hydrogène ; on pèse le sulfure de cuivre. Le cadmium est ensuite dosé, comme de coutume, dans le filtratum. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Les carbures d'hydrogène, par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France. — Trois volumes grand in-8 (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix des 3 vol. : 45 fr. — Cet ouvrage contient la réunion des expériences et des recherches que M. Berthelot a exécutées sur les carbures d'hydrogène, et principalement sur leur synthèse depuis les éléments, synthèse qui est le pivot de toutes les autres synthèses en chimie organique. La formation de l'acétylène, de l'éthylène, du formène et de la benzine, les quatre carbures fondamentaux, celle des carbures pyrogénés, les méthodes générales propres à hydrogéner les carbures et autres composés organiques, etc., n'ont cessé de préoccuper l'illustre savant pendant un demi-siècle.

M. Berthelot a publié, en effet, en 1851, ses premiers travaux sur ce sujet.

L'ouvrage est partagé en trois volumes ; le premier a pour titre : *L'Acétylène ; synthèse totale des carbures d'hydrogène*. Ce volume comprend deux Livres, constitués uniquement par les expériences personnelles de l'auteur.

Dans le Livre I, il expose la synthèse de l'acétylène, du formène, de l'éthylène, de la benzine et des carbures polymères de l'acétylène. On y trouve ses études sur les propriétés explosives de l'acétylène et la pre-

mière série de ses expériences synthétiques, exécutées en 1858, à partir de l'oxyde de carbone et du sulfure de carbone.

Le Livre II est consacré aux dérivés de l'acétylène, c'est-à-dire aux composés résultant de son union avec les éléments, tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, les corps halogènes et les métaux : de là résultent de nouvelles synthèses totales, notamment celle de l'acide cyanhydrique par l'azote libre.

Le second volume décrit les expériences faites par l'auteur sur les carbures pyrogénés et sur quelques autres appartenant aux séries propylique et camphénique. Il est aussi partagé en deux Livres, savoir :

Le Livre III, consacré aux carbures pyrogénés, en tant que dérivés de l'acétylène et des carbures les plus simples : formène, éthylène, benzène et leurs homologues, soumis à l'action des hautes températures. Il étudie aussi l'action de la chaleur sur les carbures mélangés, ce qui constitue toute une statique du plus haut intérêt, en connexion directe avec les relations thermochimiques qui existent entre ces divers carbures.

La découverte de l'acénaphtène et celle de divers autres carbures contenus dans le goudron de houille se rattachent à ces recherches, ainsi que l'étude de la série styrolénique, et des recherches nouvelles sur les composants du gaz d'éclairage et sur l'origine minérale des carbures d'hydrogène naturels.

L'auteur termine par des expériences relatives à l'action de la chaleur et de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone et sur les carbures d'hydrogène.

Le Livre IV contient les mémoires de M. Berthelot sur le propylène, sur son isomère, le triméthylène, et sur la série allylique, ainsi que sur les carbures térébenthéniques, camphéniques et terpiléniques, répondant à la formule $C^{10}H^{16}$, leur classification, leur synthèse, la synthèse du camphre ordinaire. Il y résume les relations thermochimiques, caractéristiques de ces divers groupes de carbures, lesquelles conduisent à la notion nouvelle de l'isomérie dynamique.

Le tome III traite de la formation générale des dérivés des carbures d'hydrogène, qui est exposée dans trois Livres distincts, savoir :

Le Livre V, consacré à l'hydrogénation des carbures et plus généralement des composés organiques, cette hydrogénation étant opérée par la méthode générale due à M. Berthelot et fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique.

Le Livre VI traite de l'oxydation des carbures d'hydrogène et de leur transformation en aldéhydes et acides, par diverses méthodes de réactions ménagées ;

Enfin, le Livre VII rapporte la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, soit par hydratation, soit par oxydation. On y décrit une méthode générale et directe, destinée à établir la fonction alcoolique de divers principes immédiats, qui n'avaient pas été envisagés jusqu'ici comme des alcools, tels que le camphre de Bornéo et la cholestérine.

« J'espère, ajoute l'auteur, que cet ensemble, qui résume toute une vie scientifique, présentera quelque intérêt, à la fois pour les spécialistes d'aujourd'hui et pour les personnes qui ont la curiosité de connaître la marche générale de l'esprit humain dans la découverte de la vérité. »

Les chimistes parcourront avec plaisir ce volumineux travail dans lequel sont réunis les travaux relatifs aux carbures d'hydrogène de l'éminent chimiste français.

Les vins d'Algérie ; étude chimique, agricole et industrielle, par P. E. Evesque, pharmacien-major de l'armée (Thèse présentée pour le doctorat en pharmacie de l'Université de Lille), 1 brochure de 52 pages. — M. Evesque a rempli souvent les fonctions d'expert pendant son séjour en Algérie et il a été placé dans d'excellentes conditions pour étudier les vins algériens. Aussi, son travail sera-t-il lu avec grand intérêt par les chimistes qui s'occupent de l'analyse des vins.

Voici les résultats que M. Evesque a obtenu en analysant 60 échantillons de vins algériens. La teneur alcoolique a été comprise entre 12°7 et 9°4, avec une moyenne de 11°28. L'extrait sec, déterminé à l'œnobaromètre Houdart, a varié entre 29,50 et 19,00, la moyenne étant de 23,25. Le sucre, dosé par la liqueur de Fehling, a été compris entre 4,20 et 0,50, avec une moyenne de 1,47.

L'auteur s'est attaché soigneusement à la détermination de l'acidité totale et de l'acidité volatile.

L'acidité totale a varié de 6,76 à 4,01, étant de 5,05 en moyenne ; l'acidité volatile a varié entre 2,84 et 0,73, avec une moyenne de 1,40.

M. Evesque évalue à 0,30 l'acidité due à l'addition d'acide tartrique au moût, addition qui est devenue en Algérie une pratique courante et qui est recommandée pour remédier à la faiblesse acide des moûts. D'un autre côté, M. Evesque évalue de la manière suivante l'excès d'acidité volatile des vins algériens. Il prend le résultat moyen qu'il a obtenu, c'est-à-dire 1,407, et il en défalque la moyenne des acides volatils des vins français, moyenne qu'il emprunte à un travail de M. Burcker (*Bourgogne et Bordeaux*, *Archives de médecine et de pharmacie militaires*). Cette moyenne est de 0,595. La différence des moyennes 1,407 — 0,595 = 0,812, représente, suivant M. Evesque, l'excès d'acidité volatile des vins algériens.

En retranchant de l'acidité totale moyenne 5,056, d'une part, l'acidité due à l'addition d'acide tartrique, soit 0,300, et, d'autre part, l'excès d'acidité volatile, soit 0,812, M. Evesque obtient le chiffre 3,944, qui représente, suivant lui, l'acidité totale réduite ou normale moyenne des vins algériens.

Je pourrais dire à M. Evesque que ce raisonnement est un peu théorique ; d'abord, parce que c'est un fait nettement constaté que l'acidité due à l'addition d'acide tartrique faite au moût avant sa fermentation ne se retrouve pas intégralement dans le vin terminé ; on sait, en effet, que les moûts de vins algériens sont généralement riches en potasse et qu'une certaine quantité de l'acide tartrique ajouté se dépose ultérieurement sous forme de tartre.

Quant à la façon dont M. Evesque calcule l'excès d'acidité volatile des vins algériens, je ne la trouve pas non plus très rationnelle. M. Evesque prend, comme moyenne normale d'acidité volatile des vins français, le chiffre de 0,595, qui est le chiffre moyen des vins de Bourgogne et de Bordeaux, c'est-à dire des vins fins. Il aurait plutôt fallu comparer les vins d'Algérie aux vins du Midi de la France, c'est-à-dire ne comparer entre eux que des vins de consommation courante. M. Evesque aurait dû, dans ces conditions, adopter une moyenne plus élevée pour les vins français. Je crois qu'en admettant, pour les vins ordinaires, une teneur de 1 gr. d'acides volatils, on ne commet pas une grosse exagération.

Cette réserve faite, je n'en suis pas moins tout à fait d'accord avec

M. Evesque, qui demande que, pour le choix d'un vin « de garde », on exige les quantités maxima de sucre et d'acidité volatile :

Sucre	2 gr. par litre
Acidité volatile (en SO^4H^2).	1 » 50 »

Dans le chapitre II, M. Evesque s'occupe de viticulture et de vinification. Pour cette dernière, il préconise avec raison la réfrigération des moûts, qui est réellement le seul moyen pratique pour obtenir une bonne vinification.

M. Evesque a étudié comparativement des vins bien vinifiés et des vins mal vinifiés ; il a suivi la progression des acides volatils dans les uns et les autres ; il a constaté que ces derniers s'altèrent rapidement, alors que les premiers se conservent sans subir un grand accroissement d'acidité volatile.

M. Evesque indique le mode opératoire qu'il a employé pour doser les acides volatils. Il opère sur 50 cc. de vin, qu'il distille dans un courant de vapeur d'eau, et il recueille 300 cc. de liquide distillé, qu'il titre ensuite.

Il a cherché à déterminer la nature de ces acides volatils et il s'est servi, pour cela, de la méthode de Duclaux : il a ainsi constaté que la plupart des vins examinés par lui renfermaient de l'acide acétique et un peu d'acide butyrique.

Pour conclure, M. Evesque appelle l'attention des viticulteurs sur l'importance d'une bonne vinification, et il montre que l'Algérie peut produire d'excellents vins, plus riches en alcool que les vins de France et pouvant remplacer, pour les coupages, les vins d'Espagne.

Je me suis un peu étendu sur le travail de M. Evesque, parce qu'il m'a paru intéressant de le mettre sous les yeux des lecteurs des *Annales*.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours de l'Institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du nouveau service d'analyses et de chimie appliquée à l'hygiène (2e année) commenceront le mardi 5 novembre 1901.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

Il peut donner lieu à un certificat.

Pour les conditions, s'adresser 26, rue Dutot (Service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage du soufre dans les huiles,

Par M. Ferdinand Jean.

L'industrie prépare des huiles, dites refroidissantes, qui doivent leurs qualités spéciales à des quantités variables de soufre dissous dans l'huile par un procédé tenu secret.

Le dosage du soufre dans ces sortes d'huiles peut être obtenu rapidement par le procédé suivant : 5 gr. d'huile, chauffés à 150 degrés environ dans une capsule en tôle émaillée, sont saponifiés par un mélange de 4 cc. de soude caustique pure à 36° Baumé et 2 cc. d'alcool ; on évapore à siccité, en agitant la masse avec une spatule ; lorsque le savon est sec, on le dissout dans l'eau chaude, puis on le précipite par un excès de sel marin ; on filtre et on lave le savon à l'eau salée. Dans le liquide filtré, additionné d'eau de Seltz et d'empois d'amidon, on titre le sulfure de sodium avec la liqueur normale décime d'iode, dont 1 cc. = 0,0016 de soufre.

Dans divers échantillons d'huile soufrée artificiellement, nous avons trouvé de 0 gr. 58 à 0 gr. 70 p. 100 de soufre. Dans l'huile de colza naturelle, nous avons trouvé 0 gr. 031 p. 100 de soufre, et, dans l'huile de navette, 0 gr. 044 p. 100.

Nouveaux aperçus sur le plâtrage des vins,

Par M. P. Carles.

Quoique la loi du 16 mars 1891 ait à peu près interdit le plâtrage des vins, en limitant à 2 gr. par litre la dose de sulfate qu'ils peuvent renfermer, ce plâtrage n'en est pas moins appliqué encore avec modération dans certaines contrées du bassin méditerranéen français. Si nous sommes bien informé, il serait même mis en usage plus que jamais dans quelques contrées espagnoles d'où les vins ne sont pas exportés. Cette persévérance des viticulteurs tient à ce que nul traitement n'a pu donner encore à leurs vins une couleur aussi belle, une limpidité aussi grande, une tenue aussi prolongée. Voilà pourquoi, après avoir abandonné le plâtrage, certains Languedociens l'ont repris. Mais, cette fois, ils ne le pratiquent qu'à la fin des vendanges, sur les deux tiers, la moitié ou le tiers de la récolte, de façon à ramener, avec le reste, la dose de sulfate au-dessous de 2 gr. Il n'y a là rien d'illicite ni de blâmable. Cependant, le plâtrage donne souvent

des surprises, même entre des mains habiles, et c'est à la demande de ses victimes, et aussi pour éclairer un peu le sujet, que nous avons écrit ce qui suit.

Le plâtre, en réagissant sur la vendange, joue un triple rôle : il exerce une action 1° physique, 2° chimique, 3° physiologique. Pour que chacun puisse bien nous suivre, rappelons, d'abord, que le plâtre est du sulfate de chaux ; qu'à l'état cru ou naturel, il renferme 20 pour 100 d'eau de cristallisation ; qu'à l'état cuit, il est à peu près sans eau, mais qu'il produit les mêmes résultats que le premier et à une dose moindre de 20 pour 100, en enlevant au moût l'eau qui lui manque, en desséchant ce moût. Disons encore qu'au moment de son introduction dans la cuve, le moût peut être grossièrement considéré comme une solution de sucre de raisin dans l'eau, mais qu'à côté se trouvent des lèvures qui font changer ce sucre en alcool. Le moût contient, en plus, des albuminoïdes solubles, et enfin, de la crème de tartre ou bitartrate de potasse, non seulement en solution, mais aussi parfois en réserve assez considérable dans la pulpe du fruit. N'ayons garde d'oublier l'acide tartrique libre, dont les proportions diminuent d'autant plus que le fruit approche de la maturité. Nous verrons plus loin le rôle considérable qu'il joue dans la vinification du raisin. Avec ces données, suivons l'action du plâtre.

Action physique. — C'est la plus facile à saisir. Les raisins viennent d'être foulés et mis en cuve ; on les a plâtrés, en jetant le plâtre, soit à la volée, soit de préférence avec un tamis.

La température du liquide est de 25 degrés en moyenne ; le moût provenant de raisins trop mûrs ne possède que 7 gr. d'acidité tartrique. Dans un liquide sucré neutre, le plâtre se dissoudrait peu ; mais, au contact du bitartrate de potasse, il subit aussitôt une décomposition sur laquelle nous allons revenir ; il entraîne la solubilité de ce bitartrate, si bien qu'à froid lorsque l'eau en tient en réserve, l'acidité s'élève d'un bon tiers de plus que si le plâtre n'intervenait pas, comme 170 est à 100, et même davantage, selon les doses en présence.

Mais la température s'élève bientôt aussi dans la cuvée, et, conséquemment, le coefficient de solubilité des deux sels présents se trouve augmenté. Aussitôt l'acidité du dissolvant s'accroit, au point d'atteindre 8 gr. 10, si la dose de plâtre le permet (1). Néanmoins, n'oublions pas qu'il ne s'agit ici que de l'acidité originaire du seul bitartrate, et non de l'acide tartrique libre et des autres acides du raisin.

(1) Voir le tableau page 325.

A ce moment, intervient l'alcool. Sa production est progressive. Son action se porte d'abord sur ce bitartrate entraîné, dont il diminue le coefficient de solubilité ; puis vient le tour du tartrate de chaux et enfin, tardivement, celui du sulfate de chaux lui-même (1). L'insolubilité successive est facile à suivre dans la série d'expériences que résume le tableau placé page 325. L'aspect du précipité, sa nature chimique et sa physionomie microscopique le démontrent. Le tartre est relativement lourd et instantanément soluble dans l'eau ammoniacale. Le microscope le montre en aiguilles longues, en amas étoilés, en gerbes de blé d'une extrême ténuité. Le tartrate de chaux est en gros cristaux massifs, rappelant le phosphate ammoniaco-magnésien. Le plâtre est en cristaux fort légers, d'une extrême ténuité et ayant quelque ressemblance avec le sulfate de quinine officinal. L'eau ammoniacale n'a pas de prise sur eux.

Eh bien ! lorsque cette séparation se fait au sein de la vendange, tout cela forme un réseau des plus fins, un vrai feutrage. Non-seulement une foule de petits débris y sont immobilisés sur place, mais, au moment de l'écoulage, tout cela constitue un filtre aussi serré qu'un lainage ou de la pulpe de papier qu'on aurait délayée dans le moût. Il y a mieux. On sait quelle est l'action du plâtre ou sélénite sur la légumine des graines de pois, de haricots, de lentilles. Il forme, avec cette matière albuminoïde, une combinaison insoluble, qui s'oppose à leur ramollissement par la cuisson, et, lorsqu'il trouve cette matière en solution, il la sépare (2) comme le fait le tannin pour l'albumine d'œuf. En œnologie, on exprime cela par le mot *collage*. Or, ici, il ne se fait pas autre chose. Le sulfate de chaux dissous dans le moût se combine avec l'albumine végétale du raisin, et il y a collage. Cette opération vient donc compléter le feutrage dont nous venons de parler.

Action chimique. — Passons à l'action chimique. C'est la partie complexe. Jusqu'à présent cependant, on l'a considérée comme relativement simple. En effet, avec Chancel, Cauvy et autres, on la traduit généralement ainsi :

équiv.	$2\,(C^8H^5KO^{12})$ +	$2\,CaOSO^3$	= $C^8H^4Ca^2O^{12}$	+ $2\,KOSO^3$	+ $C^8H^6O^{12}$
atom.	$2\,(C^4H^5KO^6)$ +	SO^4Ca	= $C^4H^4CaO^6$	+ SO^4K^2	+ $C^4H^6O^6$
	crème de tartre	plâtre	tartrate de chaux	sulfate de potasse	acide tartrique

(1) Voir le tableau page 325, lignes 4 et 5.

(2) Il est facile d'en être témoin en ajoutant une solution limpide de sulfate de chaux dans le jus filtré d'une herbe quelconque.

Ceci veut dire que le plâtre, en réagissant sur le bitartrate de potasse ou crème de tartre, forme du tartrate de chaux, du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique. Par les calculs, on établit que la réaction se passe entre : 100 parties de crème de tartre, 45 parties 75 de plâtre cru (ou 36 parties 17 de plâtre cuit) et qu'il en résulte 50 parties de tartrate de chaux anhydre ou 69 parties 17 de tartrate de chaux cristallisé, 46 parties 27 de sulfate neutre de potasse et 39 parties 90 d'acide tartrique.

Voilà pour l'action chimique principale, l'action finale. Mais, si l'on suit la réaction dès le début, on trouve qu'elle n'est jamais complète et qu'elle est plus complexe. La température du milieu, d'un côté, la quantité de dissolvant, de l'autre, et, enfin, les poids des substances réagissantes en présence, en sont la cause. En comparant, dans notre tableau, les séries 1 et 2, on a une idée de l'action de la chaleur ; en rapprochant le mélange I des autres, on voit l'influence de la dilution ; en comparant A, B, C et D avec E, F, G et H, on saisit le rôle des quantités progressives de crème de tartre d'un côté, de plâtre de l'autre.

Pour Bussy et Buignet, l'acide tartrique mis en liberté réagirait, par sa masse, sur le sulfate neutre de potasse et donnerait lieu à du bitartrate de potasse et à du sulfate acide de potasse, tandis que le tartrate de chaux se séparerait. En réalité, le tartrate de chaux se dissout en quantité proportionnelle au degré d'acidité fourni à la fois par le sulfate acide de potasse et par l'acide tartrique lui-même. Il se forme du bitartrate de chaux soluble, combinaison instable que la dilution aqueuse seule commence déjà à dissocier (1) et dont la dissociation est achevée par l'intervention de l'alcool. Quand on suit *in vitro* la progression qui a toujours lieu à la cuve, il semble que la réaction commencée avec la théorie de Bussy et Buignet finit avec celle de Chancel. On assiste à une sorte de rétrogradation déterminée par l'alcool, qui insolubilise les sels primitivement solubles dans l'eau. Notre tableau final en fournit quelques preuves. On y voit des doses de sulfates marquées au début 3,60 — 5 — 6 et 8,40 par litre, qui tombent progressivement à 2,75 et 3,70 maximum, lorsque le liquide atteint 14 degrés d'alcool. Cette richesse spiritueuse est assez commune dans les régions où l'on plâtre les vins.

Tout ceci montre combien il est difficile et même impossible de fixer la dose de plâtre à ajouter à la vendange pour ne pas dépasser finalement la tolérance de 2 gr. de sulfate de potasse

(1) C'est une des causes de la formation des sablons en tartrotechnie.

par litre, On a vu, en effet, que cette quantité est fonction à la fois :

1° De la proportion de plâtre ajouté (E, F, G, H) ;

2° De la crème de tartre en présence (A, B, C, D);

3° De la masse relative du dissolvant (I);

4° De l'élévation du degré alcoolique (lignes 4 et 5).

On dirait même qu'en se rapprochant de la limite des degrés alcooliques vinaires naturels, les vins inégalement plâtrés ont une tendance à uniformiser leurs doses de sulfate.

Action physiologique. — Ainsi, il est avéré que la dominante des réactions chimiques précédentes se traduit par une augmentation d'acidité qui a son maximum au début de la cuvaison et où l'acide tartrique libre joue le principal rôle. Ce fait a des conséquences physiologiques importantes.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Crème de tartre..	7.50	10.00	15.00	20.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Plâtre cru pur...	5.00	5.00	5.00	5.00	2.50	5.00	7.50	10.00	7.50
Eau distillée.....	1.000.00	1.000.00	1.000.00	1.000.00	1.000.00	1.000.00	1.000.00	1.000.00	500.00
1). Température 35 degrés, *sans alcool* :									
Acidité en acide tartrique.......	3.15	3.75	4.32	4.60	3.82	3.75	4.20	4.50	8.10
K^2SO^4...........	3.60	3.60	3.60	3,60	1.80	3.60	5.40	6.45	8.40
2). Température 20 degrés, *alcool* 4° :									
Acidité en acide tartrique.	3.00	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	3.60	3.87	3.66
K^2SO^4...........	3.40	3.40	3.40	3.40	1.75	3.40	5.10	6.10	7.20
3). Température 20 degrés, *alcool* 7°.									
Acidité en acide tartrique........	2.94	2.64	2.68	2.70	2.16	2.64	3.27	3.51	3.24
K^2SO^4...........	3.20	3.35	3.15	3.20	1.80	3.35	5.10	6.10	4.05
4) Température 20 degrés, *alcool* 10° :									
Acidité en acide tartrique........	2.68	2.49	2.49	2.52	1.89	2.49	2.82	3.00	2.46
K^2SO^4...........	3.05	3.05	3.00	3.15	1.65	3.05	4.30	6.60	3.60
5). Température 20 degrés, *alcool* 14° :									
Acidité en acide tartrique........	1.75	1.93	2.01	2.04	1.53	1.93	2.32	2.58	2.20
K^2SO^4...........	2.90	2.87	2.75	3.15	1.47	2.87	3.40	3.70	3.30

En effet, l'acide tartrique est le tonique par excellence de la levure normale du raisin; c'est un anémiant puissant des germes pathogènes. Lorsque, réuni au bitartrate et autres, ses proportions arrivent à former, dans le moût, une dose d'acidité égale

à 6 gr. 50 par litre, représentée en acide sulfurique, ou égale à 10 gr. par litre, exprimée en acide tartrique, le degré alcoolique du moût arrive à son maximum, les acides volatils au minimum ; la fermentation mannitique est impossible, quelle que soit la température à la cuve ; les casses bleues n'ont plus lieu ; les casses jaunes se font plus rares ou sont amoindries ; bref, la vinification a lieu dans les conditions les plus favorables. Ajoutons encore que l'acide tartrique seul, et mieux encore, uni au bitartrate de potasse, est le meilleur dissolvant de la couleur du raisin ; c'est lui qui la fait passer à la teinte rubis typique des vins de Bordeaux.

Or, lorsque le raisin est trop mûr — et cela arrive souvent dans les pays à sirocco et autres, où les vendanges sont précoces et la maturation brusque — avoir le moyen simple et économique de rendre le jus du raisin acide est assurément précieux, surtout si l'agent qu'on fait intervenir exerce une influence favorable sur la clarification et indirectement sur la coloration du vin.

Malheureusement, il communique au vin du sulfate de potasse, dont l'hygiène réprouve les excès. En remplaçant le plâtre à la cuve par une dose d'acide tartrique nécessaire pour arriver à 10 gr. par litre, on supprime ce sulfate de potasse et on obtient les actions chimiques et physiologiques décrites plus haut, mais non l'action physique : collage et filtrage. Pour y remédier, les méridionaux n'ont qu'à imiter ce qui se fait en Gironde. Là, on n'a jamais pratiqué le plâtrage, et, si les vins y sont plus rutilants, plus limpides et de meilleure tenue qu'ailleurs, c'est, en règle générale :

1° Parce que, à cause du climat, il est vrai, le raisin y est de maturation moins hâtive et moins précipitée et que les moûts s'y trouvent naturellement acides à 10 gr. d'acide tartrique par litre ; mais cette dose d'acidité peut être communiquée partout ;

2° Parce que les froids plus intenses, et surtout plus prolongés y clarifient mieux les vins ; ce qu'on peut également obtenir partout, en sachant user du froid naturel du pays, ou, à la rigueur, du froid artificiel (1) ;

3° Parce qu'en temps voulu, on filtre ou on colle les vins, opération qu'il est encore possible de faire en tout pays (2).

Tout ce qui précède explique pourquoi le plâtre, ajouté à la

(1) Voir : *Le vin, le vermouth, les apéritifs et le froid*, par le Dr P. Carles, 2e édition. Féret et fils, éditeurs. Bordeaux.

(2) *Collage des vins*, 2e édition, même auteur et même éditeur.

cuve même, produit les résultats divers que nous avons décrits et ne les produit plus sur le vin fait renfermé en barrique ou en foudre. Dans le vin écoulé, il n'y a plus, en effet, d'élévation de température suivie de refroidissement, ni de bitartrate de potasse en réserve susceptible de céder de l'acide tartrique libre ; il n'y a guère plus d'albuminoïdes, et, partant, il ne se produit ni collage ni feutrage. Toute réaction chimique et physique est supprimée ; l'action physiologique n'a plus sa raison d'être et, d'ailleurs, est nulle ; le plâtre devient un corps inerte.

Recherche et dosage de faibles quantités d'acide salicylique dans les vins et dans les différentes substances alimentaires,

Par M. H. Pellet.

La méthode de Pellet et de Grobert, telle qu'elle a été décrite par les auteurs et reproduite dans plusieurs traités spéciaux, permet la recherche et le dosage exact de petites quantités d'acide salicylique, ainsi que nous l'avons démontré.

Elle ne présente aucune difficulté, lorsque la proportion d'acide salicylique atteint quelques grammes par hectolitre.

Cependant, on a vu que certains vins peuvent contenir une matière spéciale ayant beaucoup d'analogie avec l'acide salicylique, car elle donne la même réaction que cet acide avec le perchlorure de fer étendu, ainsi que M. A. J. Ferreira da Silva l'a montré. Or, d'après plusieurs chimistes, la proportion de cette substance ne dépasserait pas 0 gr. 0008 à 0 gr. 0009 par litre, évaluée en acide salicylique, c'est-à dire à une proportion de 0 gr. 10 d'acide salicylique au maximum par hectolitre de vin, ce qui est une proportion excessivement faible.

Nous avons recherché si notre procédé pouvait permettre la détermination exacte de si petites quantités d'acide salicylique, et nous avons fait plusieurs expériences à ce sujet.

D'abord, on sait que, pour l'application de notre procédé, il faut prendre 200 cc. de vin.

Admettons, en effet, qu'un litre de vin ne renferme que 1 milligr. d'acide salicylique ; 200 cc. en contiennent 0 mill. 2. Or, cette quantité d'acide salicylique, si elle est renfermée dans un volume très faible d'eau, peut fournir une coloration très nette.

Il suffit donc, dans la pratique, de faire usage de très faibles proportions de benzine pour reprendre la matière et, en outre, de procéder à la réaction avec un volume également restreint

d'eau, de telle sorte qu'on peut parvenir à introduire tout l'acide salicylique de 200 cc. de vin dans 10 cc. d'eau ; dans ces conditions, la coloration devient très nette et le dosage est facile.

Au besoin, on pourrait opérer sur 500 cc. de vin.

On peut procéder encore d'une autre façon pour arriver à doser des proportions extrêmement faibles d'acide salicylique, dans du vin, par exemple.

Il suffit de concentrer le vin, après l'avoir rendu alcalin, afin d'éviter toute perte d'acide salicylique ; on peut réduire le volume de 1 litre à 100 cc. ; on a ainsi un liquide 10 fois plus concentré, sur lequel on opère comme s'il s'agissait du vin normal.

Par cette méthode, nous avons pu doser jusqu'à 0 gr. 010 d'acide salicylique par hectolitre, soit $\frac{1}{10.000.000}$.

Pour parvenir à des résultats exacts, il faut procéder par comparaison, c'est-à-dire salicyler des vins avec des doses connues et très faibles d'acide salicylique et déterminer les pertes inévitables qui ont lieu pendant les différentes opérations, surtout lorsqu'il s'agit de doses aussi infinitésimales.

Déjà, lorsqu'on veut doser des quantités correspondant à 2 et 3 gr. d'acide salicylique par hectolitre, on a une perte variant de 3 à 7 p. 100. Quand on a à examiner des vins ne renfermant que 0 gr. 05 à 0 gr. 10 d'acide salicylique par hectolitre, la perte atteint 20 et 30 p. 100, par suite de la difficulté de l'extraction complète au moyen de l'éther.

La perte varie avec le volume d'éther employé pour la première extraction, ainsi qu'avec le nombre de traitements et leur durée. C'est pourquoi il faut toujours opérer dans les mêmes conditions, pour avoir des résultats comparatifs exacts.

Comme conclusion, nous pouvons dire que le procédé de H. Pellet et de Grobert permet la recherche et le dosage de l'acide salicylique, aussi bien en fortes proportions qu'en quantités infinitésimales, et sa sensibilité est considérable en procédant comme nous venons de l'indiquer.

Sur la nature du produit renfermé dans les vins naturels produisant la coloration violette avec le perchlorure de fer ; sur la présence de l'acide salicylique dans les vins naturels.

Par M. H. Pellet

On sait que certains vins naturels renferment une substance qui donne une coloration violette avec le perchlorure de fer.

C'est surtout M. A. J. Ferreira da Silva qui a appelé l'attention des chimistes sur ce fait, qui pouvait induire en erreur les expérimentateurs.

Mais, d'après les études qui ont été faites jusqu'ici, on a constaté que la proportion de cette matière ne dépasse pas 0 gr. 0008 à 0 gr. 0009 évaluée en acide salicylique. Cette proportion est excessivement faible et est bien inférieure à celle qui est ajoutée dans les vins lorsqu'on veut en introduire pour leur conservation.

En effet, la dose ajoutée varie de 3 à 5 gr. par hectolitre, ce qui donne 0 gr. 03 à 0 gr. 05 d'acide salicylique par litre.

Pendant un certain temps, on a pensé que cette substance n'était pas de l'acide salicylique, et des discussions ont eu lieu entre plusieurs chimistes spécialistes relativement à la question de savoir quelle méthode on doit employer pour ne pas avoir ladite coloration avec des vins naturels ne contenant pas d'acide salicylique ajouté.

C'est ainsi qu'on est parvenu à trouver qu'il faut faire usage de la méthode allemande en opérant sur 50 cc. de vin, tandis que la méthode de H. Pellet et de Grobert, dans laquelle on opère sur 200 cc., fournit de temps en temps *cette coloration avec des vins absolument naturels* n'ayant pas reçu d'addition *d'acide salicylique.*

En examinant de plus près la question, on s'est demandé si le vin naturel ne pourrait pas contenir de l'acide salicylique en très faible proportion.

Aujourd'hui, plusieurs chimistes admettent que les vins naturels, et surtout certains vins du Portugal, peuvent renfermer une substance qui n'est autre que l'acide salicylique et qui donne la coloration violette très faible qu'on observe dans certains cas.

M. A. J. Ferreira da Silva, directeur du Laboratoire municipal de Porto, a commencé une série d'études et de recherches à cet égard, et, en opérant sur plusieurs kilos de lie de vins portugais considérés comme absolument purs, ce chimiste a extrait une matière qui lui a fourni les réactions suivantes :

1° *Coloration violacée* avec le perchlorure de fer ;

2° *Coloration violacée* de la vapeur avec le perchlorure de fer (Pellet) ;

3° *Coloration rouge* par l'acide azotique, l'ammoniaque et le perchlorure de fer (transformation en acide nitrosalicylique) (Rebello da Silva) ;

4° *Coloration jaune* par l'acide sulfurique, l'acide azotique et

l'ammoniaque, qui répond à la transformation en picrate d'ammoniaque (d'après Rebello da Silva et Spica) ;

5° Coloration rouge avec l'acide acétique, le nitrate de potasse et le sulfate de cuivre (réaction de Jorissen) ;

6° Coloration rose par le réactif de Millon ;

7° Réaction de Pleigge, analogue à la précédente ;

8° Pas de précipitation en présence du perchlorure de fer et du carbonate de chaux (d'après Truchon).

Malgré toutes ces réactions caractéristiques, correspondant à l'acide salicylique, M. A. J. Ferreira da Silva n'ose pas encore se prononcer sur la nature de la substance extraite des lies de vins Portugais en affirmant que c'est bien de l'acide salicylique. Il veut attendre de pouvoir en obtenir suffisamment pour procéder à une analyse organique, etc. Ce chimiste espère publier bientôt le résultat de ses nouvelles études, mais il admet d'ores et déjà, avec nous et avec d'autres chimistes, que la substance qui, dans certains vins portugais, donne la coloration violacée, n'est autre que l'*acide salicylique*.

Par conséquent, cela expliquerait ce qui a été observé par différents expérimentateurs et qui a été l'objet de discussions assez vives.

Il reste donc un point à établir.

Quelle est la dose maxima d'acide salicylique que peut renfermer le vin naturel, afin de pouvoir dire si un vin a été ou non additionné d'acide salicylique pour sa conservation ?

Comme conclusions, on peut dire que bien des faits ont été expliqués par ce qui vient d'être dit :

1° C'est d'abord l'exactitude et la sensibilité du procédé de recherche et de dosage de l'acide salicylique dans les vins, par la méthode Pellet et de Grobert ;

2° La cause d'erreur signalée par M. A. J. Ferreira da Silva n'existe plus, puisque la coloration qu'on croyait être produite par une substance autre que l'acide salicylique, est dûe à l'acide salicylique ;

3° Les chimistes brésiliens ont eu raison lorsqu'ils ont prétendu qu'il existait de l'acide salicylique dans certains vins portugais, en se basant sur la méthode Pellet et de Grobert ;

4° Cette minime quantité d'acide salicylique ne peut être introduite pour la conservation des vins et ne permet pas, par conséquent, d'affirmer qu'il y a eu salicylage. C'est sur ce point que M. A. J. Ferreira da Silva a particulièrement insisté, et, grâce à ses recherches, il y a là un fait nouveau bien acquis à la science ;

5º La méthode allemande, en opérant sur 50 cc. de vin et dans les conditions signalées, qui a moins de sensibilité que la méthode Pellet et de Grobert, parait être, en effet, la meilleure méthode à suivre pour déceler les fraudes sans entraîner à des erreurs préjudiciables au commerce ;

6º Des études sérieuses et multiples sur les vins naturels sont donc nécessaires pour savoir à quelle dose d'acide salicylique le vin peut être considéré comme étant additionné de ce produit.

Avant de supposer que le vin naturel pouvait renfermer de l'acide salicylique, et en admettant la présence d'une substance donnant la même coloration, le gouvernement brésilien a autorisé l'entrée de vins donnant une très faible coloration violacée avec le perchlorure de fer, correspondant à une dose d'acide salicylique probable bien inférieure à celle qui s'y trouverait dans le cas de salicylage commercial.

Ainsi donc, nous avons l'espoir que la question dont nous nous occupons et qui a provoqué une si vive polémique entre les chimistes brésiliens et portugais, et à laquelle nous avons pris part pour défendre notre procédé, sera résolue à la satisfaction de tous.

Ce sera encore l'occasion de répéter que « du choc des idées jaillit la lumière ».

Mais il est certain que ce résultat n'aura été atteint que grâce à la persévérance et aux travaux de M. A. J. Ferreira da Silva, qui, mieux placé que qui ce soit, pourra bientôt, nous l'espérons, faire paraître un travail sur cette intéressante question, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue historique.

Ce savant s'est tenu constamment au courant de ce qui a été publié dans les différents pays et il est parfaitement documenté.

Nous profitons de cette circonstance pour le remercier bien sincèrement d'avoir bien voulu nous autoriser à insérer dans notre note le résultat de ses nouvelles études (1).

Expertise d'écriture,

Par M. Ferdinand Jean.

Nous avons eu l'occasion de rechercher si, dans une pièce écrite au crayon de mine de plomb, sur une feuille de papier écolier, un mot n'avait pas été substitué à un autre mot préalablement effacé.

(1) Pour les personnes que la question intéresse plus particulièrement nous leur rappelons que nous avons donné des détails complets, au sujet des travaux parus, dans le *Moniteur Quesneville*, tome XV, 1er août 1901, p. 492.

L'examen à la loupe ne montrait rien d'anormal, et l'examen par transparence était gêné par les caractères tracés au verso de la feuille de papier.

Supposant que l'action de la gomme à effacer pouvait modifier le glaçage et qu'il devait rester des traces de gomme sur le papier, on a effacé à la gomme un mot pris au hasard sur la pièce suspecte, puis on a saupoudré la feuille avec de l'outremer en poudre et l'on a retourné et secoué le papier pour faire tomber la matière colorante ; la partie effacée à la gomme est seule restée nettement colorée en bleu.

Le même essai, fait sur le mot suspect, ayant donné un résultat négatif, nous avons conclu qu'il n'y avait pas de mot substitué dans l'écriture soumise à notre examen.

Si, après avoir effacé le mot avec de la gomme, on frotte la partie traitée avec un linge imbibé de benzine et que l'on sèche ensuite avec des doubles de papier à filtrer, il se forme un cerne qui retient l'outremer ; il en est de même si l'on lisse la partie effacée avec l'ongle ou un corps dur.

Nous publions ce procédé, parce qu'il nous paraît pouvoir être utilisé dans quelques cas d'expertise d'écriture.

Analyse d'un liquide de kyste du rein,

Par MM. G. Patein et Poyou.

L'un de nous a déjà publié, en 1891 (*Répertoire de pharmacie*, 1891, p. 148), l'analyse d'une tumeur du rein enlevée par M. le Dr Picqué, et dont l'observation a été communiquée à la Société de chirurgie. Voici ce qui avait été trouvé alors :

Volume du liquide.........	1.100 cc.	
Réaction....................	neutre.	
Matières fixes..............	118 gr. 80	par litre.
Sels anhydres..............	7 — 60	—
Chlorures....................	5 — 45	—

« Présence de *mucine* et *albuminoses*. *Pas d'acide urique*, *pas* « *d'urée*, *pas d'acide hippurique*, *pas de graisse*, *pas de cholestérine*. « Après élimination de la mucine et des albuminoses, les matiè- « res albuminoïdes ne sont pas coagulées à l'ébullition en pré- « sence de l'acide acétique ».

Les conclusions de cette analyse étaient les suivantes : « On « voit que ces tumeurs ne renferment aucun élément de l'urine ; « de plus, la réaction n'est pas acide, les matières albuminoïdes

« ne sont pas coagulables à l'ébullition en présence de l'acide « acétique et la proportion des matières fixes est considérable, « comme dans beaucoup de *liquides kystiques*. On peut donc con- « clure à l'absence d'urine et considérer le rein malade comme « un corps étranger ne fonctionnant pas, dont l'ablation est jus- « tifiée chimiquement ».

Dans le cas que nous présentons aujourd'hui, il s'agit d'un kyste enlevé par M. le Dr Hartmann le 7 mars 1901. Le liquide avait une couleur jaune paille ; il était limpide, dépourvu d'odeur, et ne contenait aucun dépôt.

Volume du liquide.........	435 cc.	
Réaction	alcaline.	
Densité....................	1.011	
Point cryoscopique.........	$\Delta = -$ 0 degré 65.	
Matières fixes à 100 degrés...	22 gr. 60 par litre.	
Sels anhydres..............	9 —	—
Chlorures..................	8.76	—
Phosphates.................	néant.	
Acide urique...............	néant.	
Urée.......................	1 gr.	
Sérine.....................	10 — 20	—
Globuline	traces.	
Albuminoses................	traces.	
Mucine.....................	néant.	
Glucose....................	traces sensibles.	
Graisse et cholestérine.......	traces sensibles.	

On a examiné également l'urine émise en même temps par le malade ; cette urine avait la composition suivante :

Volume des 24 heures.......	1.250 cc.	
Réaction...................	acide.	
Densité....................	1.025.	
Point cryoscopique	$\Delta = -$ 1 degré 68.	
Urée —	22 gr. 70 par litre.	
Acide urique...............	0 — 59	—
Acide phosphorique.........	1 — 86	—
Albumine...................	traces	—
Glucose....................	présence notable.	

Dépôt rougeâtre abondant, formé d'acide urique, d'urate de soude et de phosphate bicalcique.

Le liquide du kyste diffère donc absolument, non seulement de

l'urine du malade qui en était porteur, mais encore de l'urine en général, dont elle ne contient pas les éléments caractéristiques : acide urique, urée, phosphates. Il est intéressant, toutefois de remarquer, dans le cas présent, la présence simultanée de *matière réductrice* (*glucose*) dans l'urine du malade et dans le liquide du kyste.

Malgré les différences notables qui existent entre la composition du liquide du kyste enlevé par M. le Dr Picqué et celle du liquide du kyste enlevé par M. le Dr Hartmann, la conclusion reste la même, à savoir que, *dans l'un et l'autre cas, le liquide n'est pas urinaire.* Cette constatation est très importante au point de vue du fonctionnement du rein malade, et d'autant plus intéressante que le liquide kystique a tout à fait l'apparence de l'urine.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche du sélénium dans l'acide sulfurique. — M. A. JOUVE (*Bull. Soc. chim.* du 5 mai 1901, p. 489). — L'acide sulfurique ordinaire renferme toujours du sélénium, et l'on retrouve souvent aussi cette impureté dans les acides purs du commerce.

Parmi les procédés employés pour la recherche du sélénium, deux sont relativement sensibles. L'un d'eux consiste à se servir de la codéine, qui donne, en présence d'une solution sulfurique d'acide sélénieux, une colororation bleue très intense. Cette réaction se produit aussi, suivant M. Jouve, avec la morphine ; elle n'est donc pas caractéristique de la codéine, comme cela est généralement indiqué. De plus, sa sensibilité pour la recherche du sélénium atteint tout au plus 1/200.

L'autre mode de recherche consiste à faire arriver du gaz acide sulfureux dans l'acide sulfurique étendu de 4 volumes d'eau. On opère à chaud. Dans ces conditions, l'acide sélénieux est réduit, et il se précipite du sélénium sous la variété rouge. La sensibilité atteint au maximum 1/10,000.

M. Jouve critique ces méthodes, car le sélénium existe dans SO^4H^2 sous forme d'acide sélénieux et d'acide sélénique. Or, l'acide sélénique n'est que très difficilement réduit par l'acide sulfureux, et il ne donne pas la réaction colorée avec la codéine.

L'auteur, ayant eu l'occasion d'étudier l'action de l'acétylène brut sur l'acide sulfurique, a constaté la formation d'une coloration rouge due à la présence du sélénium et perceptible encore à une dilution de 1/100.000. Il a cherché à se rendre compte de

la nature de la réaction. Il a constaté que l'action réductrice de l'acétylène est due, en partie, aux impuretés de ce gaz, qui contient du sulfure, du phosphure et du siliciure d'hydrogène. L'acétylène pur a également une part, très grande réellement, à la précipitation du sélénium. En effet : 1° l'acétylène, après avoir passé sur cinq flacons à ponce imbibée de SO^4H^2, alternée avec de la potasse, donne encore la réaction colorée en barbotant dans un dernier laveur à acide impur ; 2° l'acétylène pur provenant de l'acétylure cuivreux donne la réaction.

Si le gaz acétylène contient des vapeurs chlorhydriques, la sensibilité de la réaction est accrue.

Analyses de quelques travertins du bassin de Vichy. — MM. CH. GIRARD et F. BORDAS (*Comptes rendus* de juin 1901, p. 1428). — Les auteurs rappellent que les eaux minérales se chargent de matières solides grâce à la présence de l'acide carbonique à température élevée et sous pression.

Ces eaux peuvent laisser déposer des principes actifs par suite de l'instabilité des bicarbonates, en particulier du bicarbonate de chaux, qui peut entraîner d'autres sels.

Voici les résultats des analyses :

Pour 100 parties de matière sèche		Grande Grille	Hôpital	Chomel
		—	—	—
Carbonate de chaux		95.421	97.169	91.709
— de magnésie		1.623	1.008	2.098
— de soude		0.647	0.355	0.049
— manganeux		0.101	0.098	0.105
— ferreux		0.644	0.472	1.377
Phosphate disodique		0.097	0.053	0.190
Sulfate d'alumine		0.429	0.361	0.328
— de magnésie		néant	0.124	néant
Arséniate ferrique		0.046	traces	0.342
Alumine libre ou combinée		0.048	néant	0.201
Silice		0.014	0.005	0.170
Insoluble dans HCl		0.658	0.184	1.197
Perte au rouge sombre		0.621	0.786	1.897
Cuivre, baryum, lithium, chlore		traces	traces	traces
		100.460	100.682	99.958
Acide carbonique total	trouvé	42.936	43.375	42.054
	calculé	43.338	43.594	41.861

Tous les éléments de l'eau se retrouvent, aux proportions près, dans le résidu salin.

Les analyses bactériologiques des eaux prises au griffon donnent un résultat négatif. L. L.

Emploi de la diphénylcarbazide pour la recherche de l'acide chromique dans le coton teint au jaune de chrome. — M. CAZENEUVE (*Bull. Soc. chim.* du 5 août 1901, p. 761). — La diphénylcarbazide est le réactif le

plus sensible de l'acide chromique, sans qu'aucune confusion ne soit possible avec une autre substance métallique. Sa sensibilité atteint 1/100.000.

Un chromate quelconque, en solution aqueuse acidifiée par l'acide acétique ou par HCl, donne, avec la diphénylcarbazide en poudre, une coloration violette d'une grande intensité.

M. Cazeneuve a appliqué cette réaction, qu'il avait précédemment indiquée, à la recherche du jaune de chrome dans le coton teint.

Il suffit, pour cela, de prendre un fragment de fil de 2 à 3 centimètres, qu'on introduit dans un tube à essai avec 1 cc. d'une solution de potasse au 1/10. Le fil se décolore aussitôt, s'il est teint au jaune de chrome. On rend le liquide acide par l'acide acétique ; puis on ajoute une pincée de diphénylcarbazide ou d'acétate de diphénylcarbazide ; on agite et il se développe à froid une teinte violette, s'il y a du jaune de chrome.

Recherche et dosage des azotates dans les eaux potables au moyen de la brucine et de l'acide formique cristallisable. — MM. CAZENEUVE et DÉFOURNEL (*Bull. Soc. chimique* du 20 juin 1901, p. 639). — L'acide formique cristallisable donne une coloration rouge sang caractéristique, quand on le verse sur un mélange sec d'azotates et de brucine. Les auteurs mettent à profit cette réaction pour la recherche et le dosage des azotates dans les eaux.

Kersting avait préconisé, le premier, l'action de l'acide azotique sur la brucine pour cette même recherche, mais il conseillait de faire intervenir SO^4H^2 concentré. Or, on sait aujourd'hui que cet acide, même quand il est très pur, donne, avec la brucine, une faible coloration rose, ce qui peut être une cause d'erreur. De plus, la teinte obtenue avec SO^4H^2 est fugace et disparaît au bout de quelques heures.

L'emploi de l'acide formique cristallisable pour déplacer AzO^3H permet, au contraire, d'obtenir une teinte stable après plusieurs jours.

Voici le mode opératoire conseillé par les auteurs :

Pour rechercher des traces d'azotates, on évapore un litre d'eau avec les précautions ordinaires. Le résidu de l'évaporation finale au bain-marie est repris par 20 cc. d'eau distillée ; on évapore ensuite au bain-marie, avec 0 gr. 05 de brucine, dans une petite capsule à fond plat ; on retire la capsule du bain-marie, et, pendant qu'elle est encore chaude, on y verse quelques gouttes d'acide formique cristallisable, et, aussitôt après, un peu d'eau. Dans ces conditions, la sensibilité de la réaction peut atteindre 1/100.000. On obtient une teinte jaune qui vire au rose au bout de 12 heures. L'addition d'un peu d'eau oxygénée fait virer au rose en un quart d'heure.

Le dosage des azotates se fait colorimétriquement en opérant comparativement sur des résidus secs de richesse connue en azotates.

Suivant les auteurs, la brucine, employée dans les conditions ci-dessus indiquées, est un réactif des nitrates plus sensible que la diphénylamine, dont la sensibilité ne dépasse pas 1/10.000.

Recherche de l'huile de croton dans la teinture d'iode. — M. DURIEU (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juin 1901.) — Il paraît, d'après M. Durieu, que certains fraudeurs, qui ne mettent pas dans leur teinture d'iode la totalité de l'iode prescrite par le Codex, ajoutent une petite quantité d'huile de croton pour lui donner l'activité dont elle doit jouir.

Pour rechercher l'huile de croton dans une teinture d'iode ainsi frelatée, M. Durieu conseille de prendre 10 gr. de teinture et de l'additionner de 70 gr. d'eau ; l'iode se précipite ; on ajoute de la limaille de fer en excès ; il se forme de l'iodure de fer et le liquide se décolore ; on agite celui-ci avec de l'éther ; on décante la couche éthérée ; on la fait évaporer et on a un résidu de matière grasse qu'il est facile de caractériser par son action sur la peau, par son odeur désagréable et par la coloration brune que lui communique l'acide sulfurique concentré.

Rapport sur la composition des beurres des Pays-Bas. — MM. H. COUDON et E. ROUSSEAUX (*Bulletin du Ministère de l'agriculture*, juin 1901, p. 302). — Les auteurs arrivent aux conclusions suivantes :

1° Certains beurres néerlandais présentent, aux mois d'octobre et de novembre, une composition qui les éloigne sensiblement des beurres français et les rapproche des beurres margarinés.

2° Ce fait ne se produit qu'à une époque de l'année bien déterminée : du 15 septembre à novembre.

3° On aurait tort, comme certains intéressés tendent à le faire, de généraliser ce fait et de l'étendre à toutes les productions beurrières des Pays Bas ; on trouve, en effet, à cette époque, un grand nombre de beurres présentant une composition normale.

4° L'abaissement de la richesse en acides volatils de certains beurres est dû aux conditions défectueuses dans lesquelles se trouvent les vaches aux pâturages, à une époque où elles souffrent du froid et de l'humidité, en même temps que leur alimentation est insuffisante. Il ressort des observations que les beurres hollandais pourraient présenter une composition normale toute l'année, si les troupeaux étaient rentrés aux étables dès les premiers froids.

5° Les conditions défectueuses dans lesquelles vivent les vaches à l'époque où elles fournissent des beurres pauvres en aci-

des volatils nous donnent le droit de considérer ces produits comme anormaux.

En effet, si le chimiste expert, en présence d'un beurre pauvre en acides volatils, d'origine hollandaise et fabriqué durant les mois en litige, ne peut en conscience affirmer que ce produit a été fraudé par addition de margarine, il a, en revanche, le devoir de déclarer que c'est là un beurre anormal ; il a même le droit, en le comparant aux beurres français, de dire que, pour la France, ce beurre n'est pas un produit marchand.

Réaction caractéristique des eaux pures. — M. CAUSSE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 1er juillet 1901). — M. Causse a montré que les eaux contaminées contiennent de l'oxysulfocarbonate de fer, qu'elles se colorent avec le paradiazobenzène-sulfonate de sodium et qu'elles décolorent le réactif de Schiff (rosaniline en solution sulfureuse ou bisulfite de rosaniline) (1).

A ces deux réactifs, M. Causse en ajoute un troisième, l'*hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol*, plus connu sous le nom de *violet cristallisé*, qui permet de distinguer les eaux pures des eaux contaminées et qui, bien qu'ayant quelque parenté chimique avec la rosaniline, se comporte avec ces eaux en sens inverse de cette dernière.

Lorsqu'on verse, dans une eau pure, une solution sulfureuse et incolore de ce *violet cristallisé*, la couleur primitive reparaît, et avec plus d'intensité, si l'eau, préalablement chauffée à 35-40 degrés, est ensuite refroidie. Si, au contraire, l'eau est souillée par des déjections humaines ou animales, ou si elle contient de l'oxysulfocarbonate de fer, le retour à la coloration primitive n'a lieu ni à froid ni à chaud.

Ce réactif s'obtient en dissolvant 0 gr. 25 de violet cristallisé dans 250 cc. d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide sulfureux. Pour faire l'essai de l'eau, on opère sur 100 cc. d'eau, qu'on renferme dans un flacon bouché à l'émeri et à laquelle on ajoute 1 cc. de réactif ; il se forme, à la surface du liquide, si l'eau est pure, un anneau violet, qui gagne tout le liquide ; la coloration est plus intense si l'on opère avec de l'eau chauffée et refroidie, comme il a été dit plus haut.

La cause de l'inactivité des eaux impures est bien due à leur contamination, car, si l'on ajoute, à une eau pure recolorant le réactif, de l'urine, de l'eau d'égout ou de l'oxysulfocarbonate de fer, on obtient un mélange qui cesse de recolorer le réactif. On peut faire la preuve inverse en prenant une eau impure, inactive à l'égard du réactif ; on l'additionne d'eau oxygénée, qui oxyde

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 101.

les matières organiques, et le liquide acquiert alors la propriété de recolorer le réactif.

En définitive, une eau pure donne une réaction positive avec le violet cristallisé, tandis qu'elle présente une réaction négative avec le réactif de Schiff et avec le paradiazobenzène-sulfonate de sodium ; au contraire, l'eau contaminée par les matières organiques ou par l'oxysulfocarbonate de fer donne une réaction positive avec le réactif de Schiff et avec le paradiazobenzène-sulfonate de sodium, négative avec le violet cristallisé.

En expérimentant son réactif sur l'eau du Rhône, M. Causse a constaté que, jusqu'au 22 mai, la recoloration du réactif se produisait régulièrement ; dans la matinée du 23, est survenu un orage, qui a déversé dans le fleuve les eaux de lavage des rues et des routes ; dès 1 heure de l'après-midi, la réaction était devenue négative, et, vers 5 heures, alors que les eaux amenées par l'orage étaient presque écoulées, le violet commença à être régénéré.

Réaction de l'urotropine et de la pipérazine. — M MANSEAU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juin 1901.) — M. Manseau utilise la réaction proposée par M. Jorissen pour la recherche de l'aldéhyde formique et qui consiste dans la coloration bleue qui se produit lorsqu'on met l'aldéhyde formique en contact avec une solution de morphine (1).

L'urotropine ou formine est de l'*hexaméthylène-tétramine*, qui, au contact des acides, se décompose en formol et ammoniaque ; c'est en opérant ainsi qu'on peut caractériser l'urotropine au moyen d'une solution de morphine. Il se produit une coloration pourpre, puis bleue.

Avec la codéine, la coloration est bleue, puis vert foncé ;

Avec l'apomorphine, elle est bleu-violacé ;

Avec la narcéine, elle est jaune-safran ;

Avec la papavérine, elle est lilas, puis violet foncé ;

Avec la thébaïne, elle est jaune verdâtre ;

Avec la narcotine, elle est jaune-doré ;

M. Manseau a essayé s'il serait possible de caractériser également la pipérazine au moyen des alcaloïdes de l'opium ; il a obtenu, avec ce corps, qui est la *diéthylènediamine*, en opérant en présence de l'acide sulfurique, les colorations suivantes : avec la morphine et la codéine, la teinte obtenue a été légèrement violacée ; avec la papavérine, la narcéine, la narcotine et la thébaïne, les colorations ont été beaucoup plus accentuées et ont varié du jaune d'or au brun foncé, en passant par les couleurs safran et orangé.

Ces réactions présentent donc quelque analogie avec celles

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 436.

de l'urotropine, tout en étant moins sensibles en ce qui concerne la codéine et la morphine. Elles n'en indiquent pas moins la formation d'aldéhyde éthylique, cause des colorations observées.

Présence de l'urée dans les crachats de la grippe. — M. DELORE (séance du 29 mai 1901 de la *Soc. des sciences médicales* de Lyon). — M. Delore a examiné les crachats d'une malade atteinte de grippe ; après avoir fait sécher un crachat à l'air libre sur une plaque de verre, il l'examina au microscope, et il constata la présence d'une grande quantité de cristaux en feuilles de fougère ; quelques-uns de ces cristaux étaient volumineux, visibles à la loupe et même à l'œil nu. Ces cristaux étaient solubles dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, avec dégagement d'acide carbonique, et, après évaporation, le champ du microscope était couvert de cristaux de chlorure de sodium ; soumis à l'action de la chaleur, les crachats dégageaient de l'ammoniaque, qui a été recueillie ; 38 gr. de crachats ont donné ainsi une quantité d'ammoniaque qui a fourni, avec l'hypobromite de soude, 3 cc. 5 d'azote.

Dans le résidu, composé de chlorure de sodium, de sulfate et probablement de phosphate d'ammoniaque, on a obtenu 8 cc. 2 d'azote.

En définitive, les crachats contenaient du chlorure de sodium, les sels ammoniacaux ci-dessus mentionnés et du carbonate d'ammoniaque, dans une proportion un peu inférieure au tiers de la quantité des autres sels ammoniacaux.

D'après M. Delore, ce carbonate d'ammoniaque provenait de la décomposition de l'urée ; dans l'urine, l'urée est décomposée principalement par le *micrococcus ureæ* ; mais M. Miquel a montré que plusieurs autres microcoques jouissent de la même propriété ; il est donc très vraisemblable que la décomposition de l'urée est due à une diastase sécrétée par ces microorganismes, diastase que Musculus a décrite sous le nom d'*uréase*. Il est probable que l'urée des crachats subit une transformation analogue au contact d'une diastase sécrétée par les nombreux microbes contenus dans les crachats. Cette transformation s'accomplit sans mauvaise odeur apparente.

Nouvelle méthode pour reconnaître le bacille de la fièvre typhoïde dans l'eau. — M. le Dr CHANTEMESSE (*Bulletin médical* du 5 juin 1901, communication faite à l'Académie de médecine le 4 juin 1901). — Le séjour du bacille d'Eberth dans l'eau ayant pour effet de lui faire perdre certains des caractères qui permettent de le distinguer, l'auteur s'est efforcé de trouver une méthode lui restituant ces caractères. Dans ce but, il ensemence les eaux suspectes, d'abord dans un milieu dit *de*

prolifération et de culture, puis dans un milieu *de différenciation*. Voici la technique du procédé :

Milieu de prolifération et de rajeunissement. — L'examen de l'eau à analyser porte sur six litres. Dans un récipient qui renferme cette eau, une bougie Chamberland stérilisée, dans laquelle on fait le vide, arrête sur sa surface externe tous les microbes. On lave cette bougie avec 200 gr. d'eau stérile renfermant 3 p. 100 de peptone. On obtient ainsi un liquide trouble, qu'on place à l'étuve à 37 degrés dans un petit bocal à large goulot. L'orifice du bocal est fermé par un bouchon en caoutchouc percé de quatre trous. Dans le premier trou, pénètre une petite bougie poreuse (filtrante) ; dans le second, un tube de verre, muni en haut d'un bouchon de ouate et par lequel descend, au fond du liquide, de l'air qui vient y barboter constamment ; dans le troisième, s'engage un tube de verre destiné à faire le vide ; le quatrième, enfin, reçoit un tube de verre mis, par sa partie supérieure, en communication avec un vase rempli d'eau peptonisée stérile à 3 p. 100. Quand l'appareil est en marche, à l'aide de tuyaux d'aspiration actionnés par une trompe à eau, on fait le vide dans le flacon pour y aspirer et faire barboter l'air, et ensuite, le moment venu, on soutire par aspiration, à travers la bougie, le liquide qui a servi à la culture et qui entraîne avec lui les produits solubles de sécrétions microbiennes. Les germes étant retenus dans le vase et sur les parois de la bougie, on fait pénétrer, par l'un des tubes ci-dessus mentionnés, de l'eau peptonisée stérile. La culture et le barbotage de l'air recommencent alors dans un bouillon frais. Le changement de liquide usé doit être renouvelé toutes les douze heures une fois ou deux fois. Au bout de ce temps, le bocal renferme une culture extrêmement riche en microbes, où toutes les espèces — y compris le bacille typhique — capables de pulluler à 37 degrés dans un milieu aussi favorable que l'eau peptonisée très aérée, ont abondamment proliféré et ont retrouvé la jeunesse et l'énergie. Le bouillon de culture est alors placé dans le centrifugeur pendant environ une demi-heure, puis décanté. Au fond des tubes de centrifugation, un magma épais s'est déposé, formé surtout de microbes assez volumineux, peu mobiles, ou de chaînettes de microcoques, tandis que la plupart des bacilles typhiques, minces, très mobiles, munis de cils vibratils, restent en suspension dans le liquide. Ce dernier servira à ensemencer le milieu de différenciation.

Milieu de différenciation. — Il est formé d'eau peptonisée à 3 p. 100, additionnée de gélose à 2 p. 100 et cuit à l'autoclave à 120 degrés pendant trois quarts d'heure, afin de supprimer l'expulsion d'eau qui fait suite à la solidification de la gélose hâtivement préparée. Ce milieu doit être *parfaitement* neutre et mis à l'abri de la dessiccation. Quelques minutes avant de l'utiliser, on

lui ajoute 1 gr. 50 d'acide phénique cristallisé pour 1.000 gr. Il est important que l'addition de l'acide phénique soit récente, car il surviendrait peu à peu une diminution de la quantité de phénol par le fait de sa combinaison avec les matières organiques. On opère ainsi dans la gélose fondue et maintenue au bain-marie à 46 degrés ; on verse, pour 50 gr. de gélose, 2 cc. 1 d'une solution d'acide phénique cristallisé à 2,5 p. 100.

Telle est la composition du milieu de différenciation ; mais, pour donner les résultats attendus, il doit être utilisé d'une certaine façon. En effet, chacun sait que les colonies qui se développent à la surface d'un milieu solide n'ont pas la même apparence que celles qui germent dans la profondeur, à l'abri de l'air. Pour que les colonies soient bien comparables, il faut qu'elles soient toutes des colonies de surface ; il faut, en un mot, que le milieu solide de gélose nourricière ait une minceur extrême, celle, par exemple, d'une pellicule de plaque photographique au gélatino-bromure. Une douzaine de tubes stérilisés, plongés dans un bain-marie à 42 degrés, reçoivent chacun 2 cc. environ de la gélose phéniquée ; ils sont ensuite ensemencés avec un fil de platine trempé dans le premier bouillon sorti du centrifugeur. Une fois trempé, le fil de platine suffit pour ensemencer successivement quatre tubes, de telle sorte qu'il inocule, dans chacun d'eux, un nombre de moins en moins grand de colonies. Pour ensemencer les douze tubes, le fil de platine a donc été trempé trois fois seulement dans le liquide de prolifération. L'ensemencement pratiqué, les tubes sont portés l'un après l'autre dans un bain-marie à 46 degrés, et la gélose, maintenue très liquide par la chaleur de l'eau du bain-marie, est agitée doucement et roulée sur la surface interne du tube qu'elle mouille partout. On retire alors le tube en le renversant, le fond en haut et l'orifice en bas ; la gélose fluide descend sur l'ouate, mais il reste, sur la surface interne du verre, une mince pellicule de gélose, qui se solidifie en quelques instants par le fait du refroidissement des parois du verre. Le bouchon d'ouate et le culot de gélose qui le recouvre sont enlevés et remplacés par un bouchon de liège sortant de la paraffine maintenue en fusion. Ainsi est assurée la fermeture hermétique du tube et empêchée la dessiccation de la gélose. Les tubes étant placés à l'étuve à 37 degrés, il s'y développe des colonies largement aérées, toutes en surface. De la seizième à la dix-septième heure, toutes les colonies de coli-bacille sont sorties. Très rares sont celles qui naissent après ce laps de temps. A ce moment, on pointe à l'encre chaque colonie apparente à l'œil nu et on reporte de nouveau les tubes dans l'étuve. De la dix-huitième à la vingt-quatrième heure, de nouvelles colonies très petites, et gardant toujours leur petitesse, deviennent visibles. Examinées à un faible grossissement, elles sont constituées par deux espèces microbiennes distinctes. Les unes

sont entourées toujours d'une périphérie claire, translucide, transparente ; ce sont des colonies typhiques, dont il reste à faire la preuve. Les autres, de même volume que les précédentes, ont un centre foncé, et la zone qui entoure ce centre est jaunâtre. Elles sont formées de microcoques. L'aspect de ces deux espèces de colonies est très caractéristique pour ceux qui ont l'habitude d'une telle recherche. L'examen est naturellement d'autant plus facile que les colonies développées ne sont pas trop nombreuses ; une distance de 3 à 4 millim. de séparation entre elles est convenable pour qu'elles puissent acquérir leur développement maximum. Il importe de délaisser, pour l'examen, les régions où une exsudation d'eau hors de la gélose a provoqué, par cheminement, des contaminations.

Quand les petites colonies ont été reconnues à l'œil nu et explorées à un faible grossissement, on les prélève soit à l'aide d'un fil de platine ordinaire, soit avec le *micro-diérète* construit par M. Collin. Le tube de culture est introduit dans un petit cylindre creux métallique, dans lequel il se meut de droite à gauche et d'avant en arrière ou inversement, sous l'influence de deux vis. Sous le microscope et à un faible grossissement, on peut, grâce à ces vis, placer au point voulu la colonie que l'on vise. Le jeu d'une troisième vis fait élever mécaniquement une aiguille terminée par un fil de platine flambé, qui vient lentement et avec sûreté piquer la colonie visée sous l'objectif du microscope. On peut facilement, de la sorte, saisir la plus fine colonie et s'assurer qu'elle est prise et seule prise. Le tube retiré, l'aiguille, sous l'impulsion de la vis, sort de l'appareil et permet un ensemencement. Lorsque la colonie est assez volumineuse, on peut la dissocier dans un peu de bouillon ; une partie du mélange, recevant du sérum agglutinant antityphique, permet quelquefois de porter un diagnostic immédiat. Ce cas n'est pas fréquent ; il faut, d'ordinaire, que le bouillon ensemencé ait fructifié pour permettre d'établir le diagnostic avec certitude. Pour cela, l'ensemencement est pratiqué dans du bouillon (eau peptonée) lactosé, dont la fermentation est un moyen précieux de diagnostic entre le coli-bacille et le bacille d'Eberth. Cette fermentation du lactose se reconnaît par l'addition au bouillon lactosé de carbonate de chaux, ou à la gélose lactosée de tournesol (Wurtz), ou, mieux, de ce même tournesol au bouillon neutre (indication de M. Grimbert). Au bout d'un jour ou deux, le bouillon lactosé tournesolé a été rougi par le coli-bacille, tandis que le bacille typhique laisse le milieu violet, et peu à peu le rend bleu. Souvent, même, il le décolore à sa partie inférieure, et le bleu reparaît par le vieillissement de la culture. Ce fait est peut-être en rapport avec la sécrétion d'une diastase réductrice ou toxine soluble, dont l'auteur a montré la formation.

La réaction du milieu lactosé, restant neutre d'abord et deve-

nant peu à peu alcalin et jamais acide, jointe aux résultats de l'examen microscopique, qui montrent la forme et la mobilité dn bacille typhique, a une grosse importance.

Il arrive, surtout dans les analyses d'eau où le bacille typhique a vécu longtemps, que les petites colonies en question présentent, par la forme du bacille, par sa mobilité et par ses réactions au lactose, tous les caractères du bacille d'Eberth, à l'exception de ce fait, que ces germes ne sont pas agglutinables par le sérum d'animaux vaccinés contre l'Eberth. Cette particularité ne suffit pas pour faire douter de la nature du microbe, car ces germes éberthiformes bleuissent le bouillon neutre lactosé tournesolé ; inoculés pendant un certain temps à des cobayes ou à des lapins, ils provoquent, dans le sérum de ces animaux, l'apparition de la réaction agglutinante à l'égard du bacille d'Eberth parfaitement authentique. L'auteur a vérifié cette constatation déjà signalée par M. Rémy. On peut même, chez ces microbes éberthiformes retirés de l'eau, voir reparaître spontanément, par des cultures successives sur gélose, le pouvoir agglutinatif caractéristique de l'espèce.

Lorsqu'on ajoute à de l'eau de Seine naturelle du bacille typhique agglutinable, ou des matières fécales de typhiques contenant le bacille agglutinable, on constate que ces microbes, vivant dans l'eau, conservent pendant une vingtaine de jours leurs propriétés d'agglutination. Plus tard, cette propriété se perd ; on ne la retrouve plus au bout de trente jours, et cependant le microbe reste bien du bacille typhique, puisqu'on peut souvent lui restaurer sa propriété d'agglutination. Il a seulement perdu quelques-uns de ses attributs et une partie de son pouvoir pathogène.

Des faits ci-dessus découlent des conclusions qui intéressent la pratique de l'hygiène publique et l'étiologie des épidémies de fièvre typhoïde.

La méthode permettant de découvrir assez rapidement dans l'eau la présence du bacille typhique, et même de reconnaître s'il y a pénétré depuis longtemps, laisse aux hygiénistes la possibilité d'examiner une eau suspecte avant qu'elle ait produit des désastres, ou, tout au moins, au début d'une épidémie. Elle leur donne surtout *l'indication de mettre en décharge l'eau d'une source ou d'une canalisation, lorsque la présence du bacille typhique y est constatée.*

Méthode de recherche du bacille typhique. — M. CAMBIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 juin 1901). — Lorsqu'on place une bougie de porcelaine *suffisamment poreuse* dans un tube de verre, qu'on remplit à moitié le tube et la bougie de bouillon *stérilisé*, qu'on ensemence avec précaution, avec le bacille typhique, le bouillon contenu à l'intérieur de la bougie, et qu'on maintient l'appareil à une température de 37 de-

grés, on voit le bouillon du tube se troubler plus ou moins rapidement, ce qui prouve que le bacille a traversé la bougie. Les bacilles les plus mobiles sont ceux qui passent le plus vite à travers la bougie. Quelques autres bacilles traversent aussi les mêmes bougies, mais moins vite.

Cette curieuse propriété du bacille typhique a suggéré à M. Cambier l'idée de le rechercher dans l'eau de la manière suivante : on introduit l'eau à examiner dans l'intérieur de la bougie, et on place la bougie dans le tube à demi rempli de bouillon stérilisé ; après qu'on a laissé l'appareil à une température de 38 degrés, on voit le bouillon extérieur se troubler si l'eau contenait du bacille typhique ; pour caractériser la présence de celui-ci dans le bouillon, on en prélève à l'aide d'une pipette effilée, et on l'ensemence sur les milieux de différenciation habituels (lait, milieux lactosés, pomme de terre, etc)., et on soumet à l'examen microscopique, ainsi qu'à la réaction d'agglutination.

Dans de l'eau de Vanne renfermant du coli-bacille et artificiellement infectée de bacille d'Eberth, M. Cambier a réussi à retrouver ce dernier, soit immédiatement, soit après dix-huit jours de conservation dans une armoire obscure. Il a pu isoler facilement des bacilles typhiques de l'eau de Seine et de Marne, ainsi que de l'eau de certaines sources.

Dans les cas les plus favorables, on peut être fixé au bout de dix-huit à vingt heures sur la présence du bacille typhique dans une eau ; mais le diagnostic n'est certain qu'après application des méthodes de différenciation ci-dessus indiquées, ce qui exige deux ou trois jours.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du soufre total dans les combustibles. — M. R. DUBOIS (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 225). — L'auteur passe en revue la méthode d'Eschka et ses diverses modifications ; il trouve que les résultats sont inférieurs à ceux obtenus par la méthode qu'il préconise :

On fait un mélange intime de 1 gr. de combustible avec 4 gr. de bioxyde de manganèse pulvérulent, 1 gr. de permanganate de potasse et 2 gr. de carbonate de soude pur et sec ; on l'introduit dans un creuset de platine ; on recouvre d'une couche mince du même mélange oxydant ; on chauffe doucement pendant une demi-heure avec le couvercle, puis au rouge sombre, après avoir enlevé le couvercle. Les matières combustibles sont brûlées, et le soufre passe à l'état de sulfate alcalin ; on reprend par 40 à 50 cc. d'eau bouillante ; on filtre et on dose l'acide sulfurique dans le filtratum

à l'aide du chlorure de baryum. Il faut avoir soin d'employer des réactifs exempts de soufre, surtout le bioxyde de manganèse, ou de faire une correction établie par un essai à blanc.

L. L.

Diffusion de l'acide sulfurique dans l'atmosphère. — M. H. OST (*Biedermanns Centralbatt*, 1901, N° 8, p. 563, d'après *Chem. Centralblatt*, 1900, p. 73). — L'acide sulfurique est répandu partout dans l'atmosphère, même dans l'air soi-disant pur des montagnes ; pourtant il ne s'y trouve que par diffusion des gaz des foyers des villes. Pour déceler la présence de l'acide sulfurique, on a disposé, dans les branches des arbres, des linges de coton imprégnés de baryte caustique et fortement tendus par des fils d'attache fixés aux coins. Tandis que les tissus (dimensions : 0 mètre 20 sur 0 mètre 30) absorbaient en montagne, du 5 mai au 5 octobre 1899, de 0 gr. 055 à 0 gr. 180, dans la lande du Hanovre septentrionale, du 29 mars au 8 octobre, de 0 gr. 118 à 0 gr. 323 d'anhydride sulfurique, dans la vallée tout à fait voisine de Hanovre, du 18 mars au 9 septembre, on constatait de 0 gr. 34 à 0 gr. 790.

E. S.

Méthode pour préparer exactement les solutions d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique, etc. — M. RICHARD MEADE (*Chemical News*, 1901, p. 306). Voici comment l'auteur conseille de préparer une solution normale décime d'HCl.

On pèse 12 gr. 487 de sulfate de cuivre pur cristallisé, qu'on dissout dans 500 cc. d'eau distillée contenus dans un récipient à bec pouvant contenir un litre de liquide environ. Dans cette solution, on introduit un cylindre formé d'une feuille de cuivre enroulée et attaché avec un fil communiquant au pôle négatif d'une source électrique ; au centre de ce cylindre, est placée une tige de platine, en communication avec le pôle positif de la même source électrique. Le récipient est recouvert avec un verre de montre perforé, pour laisser passer les deux fils conduisant aux électrodes. On fait passer un courant de 1 à 1/2 ampère pendant 5 à 6 heures, ou même pendant une nuit, puis on enlève le verre de montre ; on le rince avec de l'eau distillée ; on retire la tige de platine et le cylindre de cuivre, en ayant soin de bien le rincer ; on transvase le liquide dans une fiole jaugée de 1 litre ; on lave par décantation le cuivre déposé, et les eaux de lavage sont versées dans la fiole. Au liquide obtenu on ajoute exactement 12 gr. 215 de chlorure de baryum cristallisé préalablement dissous dans un peu d'eau ; on affleure au trait de jauge ; on ajoute encore 2 cc. 2 d'eau, pour tenir compte du volume de sulfate de baryte précipité ; puis on mélange. Après dépôt du précipité de sulfate de baryte,

on filtre ou on siphonne, en recueillant le liquide limpide dans un flacon bien sec.

Pour préparer, par cette méthode, une solution déci-normale d'AzO^3H, on remplace le chlorure de baryum par 13 gr. 076 de nitrate de baryte, la quantité de sulfate de cuivre restant la même.

H. C.

Dosage du bismuth. — MM. A. W. WARWICK et T. B. KYLE (*Engineer. and mining Journ.*, 1901, p. 459). — Le procédé préconisé par les auteurs est une modification de la méthode Pattison Muir.

Le principe de la méthode est le suivant : précipitation du bismuth en solution nitrique par l'acide oxalique, redissolution de l'oxalate de bismuth et titrage à chaud par le permanganate de potassium.

Mode opératoire. — 1 gr. du minerai, contenant environ 10 p. 100 de bismuth, finement pulvérisé, est attaqué, dans une capsule de porcelaine couverte, par 5 à 10 cc. d'AzO^3H concentré. On évapore à siccité. On ajoute ensuite 5 cc. d'AzO^3H et l'on chauffe en agitant. On ajoute 25 cc. d'eau ; on transvase dans un vase conique, de façon à avoir environ 100 cc. de liqueur.

On ajoute ensuite 5 gr. d'oxalate d'ammonium ou d'acide oxalique, et l'on fait bouillir fortement pendant 5 minutes ; on laisse reposer ; on filtre, en évitant d'entraîner le précipité ; on fait bouillir ce dernier, à deux reprises successives, avec environ 50 cc. d'eau ; on filtre sur le même filtre. Ces traitements successifs ont converti l'oxalate de bismuth en sel basique. Si le filtratum est encore acide, les épuisements à l'eau bouillante se feront jusqu'à ce que le liquide filtré soit neutre.

L'oxalate basique qui est sur le filtre est lavé, redissous dans 2 à 5 cc. d'HCl à 50 p. 100 ; puis le filtratum est ajouté au précipité d'oxalate basique restant dans le vase conique.

L'oxalate basique est ensuite dissous, en chauffant doucement, puis on complète le volume à 250 cc.

La solution est neutralisée par l'ammoniaque. Le précipité qui peut se former est redissous par quelques gouttes de SO^4H^2 à 20 p. 100.

On titre ensuite au permanganate de potassium à une température de 70 à 100 degrés Le titrage a lieu comme de coutume. Si la solution primitive, avant l'addition d'oxalate, contient une quantité insuffisante d'AzO^3H, il y a précipitation partielle du bismuth à l'état de nitrate basique, et les résultats trouvés sont trop faibles. L'oxalate de bismuth doit être complètement converti en oxalate basique, sans quoi les résultats sont trop élevés.

L'oxalate de bismuth est rapidement transformé en oxalate

basique par plusieurs ébullitions successives avec l'eau. Quand le filtratum est neutre, la transformation est complète.

Le plomb, le fer, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le tellure n'ont aucun effet nuisible.

Cet essai, effectué dans les conditions précédentes, dure au plus 40 minutes. P. T.

Toxicité du chlorate de potasse. — M. VAN MELCKEBEKE (*Annales de pharmacie de Louvain* d'avril 1901). — Un grave accident mortel vient d'attirer l'attention des médecins et des pharmaciens sur la toxicité du chlorate de potasse ; il s'agissait, dans l'espèce, de trois jeunes gens ayant succombé après avoir pris de la poudre de Sedlitz préparée avec du chlorate de potasse, employé par erreur à la place du sulfate de magnésie ; ces jeunes gens avaient pris 30 gr. de chlorate de potasse.

A propos de ces empoisonnements, M. Melckebeke a fait des recherches ayant pour but de voir quelle est l'opinion des auteurs sur la toxicité du chlorate de potasse.

M. Isambert (*Gazette médicale de Paris*, 1856), qui a le premier contribué à l'emploi de ce sel, a constaté sur lui-même qu'une dose de 8 gr. provoque la salivation.

Allinghans (*Journal de la Société des sciences médicales de Bruxelles*, 1864) a administré jusqu'à 25 gr. par jour de chlorate de potasse.

D'après Guibert (*Histoire naturelle et médicale des nouveaux médicaments*, 1865), la dose administrée ordinairement varie de 2 à 8 gr. par jour.

D'après Soubeyran (*Traité de pharmacie*, 1863), on peut, sans danger, élever la dose à 20 et 30 gr. par jour.

Bouchardat (*Manuel de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie*, 1865) indique, comme dose habituelle, 2 à 8 gr. par jour ; on peut aller jusqu'à 20 gr. pour les adultes et à 10 gr. pour les enfants ; il n'admet qu'avec réserves un cas d'empoisonnement causé par 50 gr. de chlorate de potasse et rapporté par M. Lacombe.

Pour Ferrand (*Aide-mémoire de pharmacie*, 1873), la dose est de 1 à 4 gr. et plus.

Nothnagel et Rossbach (*Nouveaux éléments de matière médicale et de thérapeutique*, 1880) ne semblent pas attacher d'importance à la toxicité du chlorate de potasse, et ils citent des cas où l'on en a administré 20 gr. impunément.

Stillé et Maisch (*The national dispensatory*, 1884) signalent un assez grand nombre d'empoisonnements causés par les doses de 16 et 20 gr.

Jacobi ne cite pas moins de 11 cas mortels en 1879, et Wegschneider (*Bulletin de thérapeutique*) signale 30 cas en 1880.

Depuis lors, on a diminué les doses de chlorate de potasse ;

c'est ainsi que Stillé et Maisch indiquent comme dose, pour les jeunes enfants, 0 gr. 30, trois fois par jour, et, pour les adultes, de 0 gr. 60 à 2 gr. par jour.

Gilkinet (*Traité de chimie pharmaceutique*, 1899) indique, comme dose maxima, *pro dosi* 0 gr. 50 et *pro die* 4 gr.

Quand on songe aux doses élevées que certains médecins ont prescrites impunément, on est tenté de supposer que les accidents mortels qui se sont produits ont pu être causés par des impuretés contenues dans le chlorate de potasse. Il y aurait lieu de rechercher, dans plusieurs échantillons de ce sel, la présence du perchlorate de potasse, qui est un poison violent pour les végétaux et qui exerce peut-être aussi une action toxique sur l'homme et les animaux.

Détermination de la richesse saccharine des betteraves par l'extraction alcoolique de Scheibler. — M. A. HERZFELD (*Zeits. d. deutsch. Zuckerindustrie*, avril 1901, p. 334). — L'appareil d'extraction est figuré ci-contre ; il est composé d'un flacon à deux boules, portant une jauge à 100 cc., placée entre les deux boules ; ce flacon est surmonté d'un extracteur Muller, puis d'un réfrigérant à circulation intérieure construit par Reichert. Le siphon de l'extracteur Muller porte une tubulure ouverte, par laquelle on peut prélever du liquide solvant.

On pèse 26 gr. de pulpe (poids normal allemand pour 100), dans une capsule en maillechort et on les additionne immédiatement de 3 cc. d'acétate de plomb et de quelques gouttes d'alcool à 90° ; on fait passer le tout dans l'extracteur, dont on a obturé l'orifice du siphonnement au moyen d'une toile métallique. On rince avec de l'alcool à 90°. La quantité d'alcool à employer est d'environ 70 cc. On porte au bain-marie et on chauffe de telle sorte que le siphon fonctionne toutes les 3 à 5 minutes ; au bout de 2 heures, on prélève, par la tubulure du siphon, une petite quantité de liquide, qu'on essaie à l'α-naphtol ; si l'on obtient encore un anneau coloré, on continue l'extraction, jusqu'à ce qu'un nouveau prélèvement ne donne plus de réaction ; on laisse refroidir à 20 degrés ; on jauge le ballon à 100 cc. avec de l'alcool à 90° ; on filtre et on observe la déviation polarimétrique. La lecture au tube normal donne directement la richesse saccharine de la pulpe analysée. Si l'on n'opère pas avec un saccharimètre allemand, la prise d'essai sera évidemment modifiée selon le poids normal de l'instrument employé.

E. S.

Miel artificiel. — M. A. BŒMER (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs u. Genussmittel*, 1901, p. 364). — L'auteur, ayant été chargé d'expertiser un miel, fut frappé par sa coloration anormale. Il était, en effet, d'un beau jaune citron.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Eau	20.45	p. 100
Sucre réducteur direct . .	75.47	—
Sucre cristallisable . . .	3.90	—
Cendres	0.13	—
Déviation avant inversion. .	— 2° 30	—
— après — . .	— 2° 9	—

Quant à la matière colorante, une addition d'HCl à la solution aqueuse, la fit passer du jaune citron au jaune orangé. L'ammoniaque n'avait pas d'action. L'alcool absolu dissolvait complètement le principe colorant et le sucre restant étant blanc. Le miel brun naturel, soumis au même traitement, ne se décolore pas, et l'alcool ne dissout aucun principe colorant. La teinture d'un écheveau de laine donna des résultats concluants : 10 gr. de miel furent dissous dans 50 cc. d'eau et additionnés de 10 cc. d'une solution de bisulfate de potasse à 10 p. 100. Après avoir trempé l'écheveau dans le bain, on chauffa pendant 10 minutes à l'ébullition. La laine se teignit en jaune-citron. L'ammoniaque fut sans action sur la couleur. L'acide chlorhydrique dilué fit virer la teinte au rouge carmin intense.

Le miel brun naturel, traité de la même façon, ne communique à la laine aucune coloration. L'écheveau sort blanc de toutes les épreuves.

L'auteur en conclut que l'échantillon expertisé par lui était coloré artificiellement.

Quant aux chiffres fournis par l'analyse, ils ne permettent pas de se prononcer avec certitude. Il a été établi par la suite qu'il s'agissait d'un miel artificiel, vendu sous le nom de *miel jaune candi*.

J. W.

Dosage du sucre dans le lait condensé. — MM. F. SCHAFFER et J. SCHUTZ (*Journal suisse de chimie et de pharmacie*, 1901, p. 144). — On recommande de précipiter par l'acétate de plomb les matières albuminoïdes dans les laits condensés. On se débarrasse du plomb en excès par du carbonate de soude calciné. Il a été établi, par divers chimistes, que les saccharates de plomb qui se forment dans ces conditions et le volume du précipité de carbonate sont des causes d'erreur qui ne sont nullement négligeables.

Les auteurs ont fait une étude comparative entre cette méthode et celle de Ritthausen, qui consiste à précipiter les albuminoïdes par le sulfate de cuivre et la soude.

Le tableau suivant permet de se rendre compte des divergences observées :

	D'après Ritthausen	Par l'acétate de plomb
Lait condensé A		
Sucre de lait................ Sucre cristallisable.........	11.93 30.78 } 51.71 p. 100	11.62 39.10 } 50.72 p. 100
Lait condensé B non sucré, mais fortement caramélisé		
Sucre de lait................	14.14 p. 100	13.94 p. 100
Lait condensé C		
Sucre de lait................ Sucre cristallisable.........	12.78 40.55 } 53.33 p. 100	11.71 40.36 } 52.07 p. 100

La méthode de Ritthausen donne des résultats plus élevés et est plus exacte que la méthode à l'acétate de plomb. Un autre de ses avantages est la facilité avec laquelle on peut filtrer le précipité produit par le sulfate de cuivre et la soude. On sait combien est ennuyeuse la filtration de la combinaison plombique.

Afin d'avoir des résultats toujours concordants, les auteurs recommandent d'opérer de la façon suivante :

Pour doser le sucre de lait, on étend 50 gr. de lait condensé à 200 cc. avec de l'eau distillée ; on prélève 25 cc. du mélange ; on précipite par la liqueur de Fehling et on amène au volume de 500 cc ; on filtre ; le liquide filtré doit être légèrement acide ou neutre, mais non alcalin ; on chauffe à l'ébullition, pendant 6 minutes, 100 cc. de la liqueur filtrée, avec 50 cc. de liqueur bleue ; on opère ensuite comme à l'ordinaire.

Pour doser le sucre cristallisable, on invertit 50 cc. du liquide filtré avec HCl. Après neutralisation par la soude du liquide inverti, on étend à 200 cc. et on en prélève 50 cc. pour le dosage du sucre total. J. W.

Dosage du sucre inverti. — M. BAUMANN (*Cent. d. Zuckerind*, juin 1901, p. 809). — Nous avons déjà publié (1) deux méthodes de dosage du sucre inverti par le titrage du cuivre non réduit. Baumann rappelle que la méthode de Müller permet également de déterminer volumétriquement la quantité de cuivre précipité ; ici le titrage est direct, c'est-à-dire qu'on opère sur l'oxydule précipité ; ce dernier est redissous dans un sel ferrique,

(1) *Annales de chimie analytique, 1901*, pages 89 et 232.

et on titre par le permanganate la quantité d'oxyde ferreux formé. La réaction a été indiquée par F. Mohr : $Fe^2O^3 + Cu^2O = 2FeO + 2CuO$.

La solution de sel ferrique qui sert à la redissolution est préparée en mélangeant 1 volume d'une solution saturée à froid d'alun de fer ammoniacal avec 1 volume d'acide sulfurique au dixième et 2 volumes d'eau distillée. La solution peut se conserver.

La liqueur titrée de permanganate de potasse doit contenir 4 gr. 98 de ce sel par litre ; 1 cc. correspond à 1 centigr. de cuivre ; on la titre en oxydant 0 gr. 4965 d'acide oxalique pur cristallisé ; on doit employer exactement 50 cc. de permanganate. D'après l'auteur, la liqueur de permanganate conserve longtemps son titre quand on la tient à l'obscurité dans un flacon en verre foncé bouché à l'émeri.

Le précipité d'oxydule de cuivre, lavé rapidement et recueilli sur amiante ou papier, est réintroduit dans le vase qui a servi à la précipitation ; on le redissout à l'aide de 10 à 25 cc. de la solution ferrique. Si cette redissolution est faite rapidement et immédiatement suivie du titrage, il n'est pas indispensable d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique On titre aussitôt par le permanganate et la quantité de liqueur employée pour produire la coloration rose persistante indique la quantité de cuivre réduit. E. S.

Analyse des eaux destinées à la brasserie. — M. LUFF (*Zeits. ges. Brauvesen,* 1900, 23, p. 685.) — La marche suivie habituellement pour l'analyse des eaux employées en brasserie ne suffit pas pour se rendre un compte exact de la valeur de ces eaux.

L'auteur propose de déterminer :

1° L'extrait total : à cet effet, on évapore 250 ou 500 cc. d'eau; on sèche et on pèse. L'extrait sert ensuite au dosage de l'acide carbonique combiné, de la silice insoluble dans HCl, de la chaux et de la magnésie.

2° La chaux et la magnésie contenues dans la partie insoluble.

Il faut, pour cela, évaporer presque à sec 250 à 500 cc. d'eau, filtrer et laver le précipité pour dissoudre tout le sulfate de chaux. Dans le résidu, on détermine la chaux et la magnésie insolubles. Dans le liquide filtré, qui contient le sulfate de chaux et les alcalis, on se débarrasse de la chaux par le carbonate d'ammoniaque, et on met les bases alcalines en liberté par l'eau de baryte ; puis on filtre ; on évapore à siccité et on calcine.

3° Les chlorures.

4° L'acide sulfurique.

Pour le calcul, on admet que l'acide carbonique est combiné à

la chaux et à la magnésie insolubles, et que la chaux soluble est combinée à l'acide sulfurique.

Cette manière de procéder permet de déterminer, par l'analyse, la composition d'une eau au point de vue de sa richesse en carbonate de chaux, en carbonate de magnésie et en sulfate de chaux.

Bien que fort incomplète, cette méthode d'analyse répond aux besoins industriels.

J. W.

Caractérisation du thé épuisé. — Dr A. NESTLER (*Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine*, mai 1901). — L'auteur, après avoir passé en revue les divers procédés employés pour la recherche de la théine avant et après épuisement par l'eau, propose une méthode simple et facile, qui lui a donné d'excellents résultats. En voici la description.

On broie entre les doigts une feuille de thé non épuisée et on recueille la poudre fine sur un verre de montre. On recouvre ce premier verre de montre par un second de même dimension, et on maintient le système à l'aide d'une toile métallique. On chauffe à l'aide d'une très petite flamme, en laissant un espace de 7 centimètres environ entre la pointe de la flamme et le verre de montre inférieur. Au bout de cinq minutes, on examine au microscope le verre de montre supérieur ; on aperçoit une multitude de petites gouttelettes de 1 à 2 μ de diamètre. Après avoir chauffé pendant 10 minutes, on voit, outre les gouttelettes, de nombreux cristaux en forme d'aiguilles. Après un quart d'heure, les cristaux forment des amas considérables. On a donc ainsi de la théine cristallisée, qu'on peut caractériser à l'aide de la réaction de Molisch. Il suffit, pour cela, de traiter ces cristaux par 1 ou 2 gouttes d'HCl concentré et d'ajouter, au bout d'une minute, une goutte d'une solution de chlorure d'or à 3 p. 100. Dès qu'une partie du liquide est évaporée, il se forme, aux abords de la goutte, des cristaux jaunâtres en faisceaux, d'aspect caractéristique. Le même essai a été fait avec le thé épuisé, en faisant bouillir pendant 10 minutes 2 gr. de ce thé avec un demi litre d'eau. Les feuilles, après avoir été séchées à la température ordinaire, ont été traitées comme ci-dessus, mais l'auteur n'a pas trouvé trace de théine. De nombreuses sortes de thé, examinées par le même procédé, ont donné des résultats identiques. Le même procédé a été essayé pour la recherche de la caféine dans d'autres substances : café vert, café torréfié, feuilles de caféier séchées, kola (noix ou préparation pharmaceutique), maté, etc., et toujours les résultats ont été probants.

J. W.

Recherche du beurre de coco dans le beurre. — M. F. RANWEZ (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1901, p. 241). — L'auteur rappelle les différentes recherches faites sur ce sujet et compare les méthodes de M. Wauters (1), de M. Reychler (2), de M. Vandam (3), de M. Mercier. Un beurre pur a donné 4,5 pour l'indice d'acides volatils insolubles, et M. Jangoux a trouvé 6,5 pour un autre beurre pur (méthode Wauters). La quantité d'acides volatils insolubles ne permet donc de conclure à la falsification qu'au cas où le chiffre trouvé est très élevé.

Le rapport entre l'indice des acides volatils totaux et celui des acides volatils solubles donne des écarts plus importants, mais ne permet pas des conclusions plus certaines que la méthode Reichert-Meissl appliquée directement.

L'auteur pense que la méthode de M. Vandam donne des indications très importantes, si les chiffres indiqués au mémoire original se vérifient, car les différences sont très sensibles et 12 à 13 p. 100 de beurre de coco font doubler l'indice des acides solubles dans l'alcool à 60°.

M. Mercier a préconisé une méthode qualitative de recherche du beurre de coco en se basant sur la forme cristalline des glycérides solubles dans l'alcool ; ceux de la graisse de coco, plus solubles, donnent des cristaux en aiguilles ; le beurre et la margarine donnent des masses irrégulières

Voici le mode opératoire préconisé : 1 cc. de beurre fondu et filtré est introduit dans un tube de verre fermé de 40 centimètres longueur et de 12 à 13 millimètres de diamètre ; on ajoute 30 cc. d'alcool à 90° et on plonge le tube verticalement dans un bain-marie à 50-55 degrés ; 5 minutes après, on mélange par simple retournement du tube. Le mélange étant fait, sans cependant émulsionner la matière grasse, on plonge de nouveau le tube au bain-marie, afin de rassembler la matière grasse ; 15 à 20 minutes suffisent.

On décante la solution alcoolique et on laisse refroidir jusqu'à 30 degrés en hiver, 40 degrés en été. On filtre la solution, qui passe trouble, car elle continue à se refroidir.

On recueille le filtratum dans un tube à essai sec, qu'on abandonne à l'air libre. Il faut 2 à 3 heures pour que la cristallisation se fasse en flocons blancs volumineux, se déposant très rapidement dans les solutions de margarine, plus lentement dans les solutions de beurre de vache et très lentement dans les solutions de beurre de coco. Il y a là une première indication importante à noter ; on peut, d'ailleurs, faire comparativement des essais avec des beurres types.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 233.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 223.
(3) Voir *Annales de chimie analytique, 1901,* p. 273.

Les flocons formés sont observés au microscope après filtration.

Pour le beurre de coco ou pour des mélanges de beurre de coco, le magma cristallin est formé d'aiguilles et de quelques houppes généralement colorées en jaune ; il faut un grossissement de 90 à 100 diamètres. Ces aiguilles et ces houppes sont très caractéristiques. Le beurre de vache et la margarine donnent, dans ces conditions, des formes irrégulières ressemblant à des cailloux.

Les essais effectués par l'auteur sur la graisse de coco, d'une part, et, d'autre part, sur le beurre et la margarine, ont été très concluants.

Les essais ont été répétés sur trois produits contenant 20 p. 100 de beurre de coco : l'un à base de beurre, l'autre à base de beurre et de margarine, le troisième à base de margarine.

Deux essais ont donné des résultats négatifs ; les cristaux obtenus ne différaient pas d'une façon sensible de ceux fournis par le beurre et la margarine.

Le troisième essai (mélange de coco et de margarine), après 3 heures de cristallisation, n'offrait rien de caractéristique ; mais, 2 jours plus tard, les houppes cristallines avaient notablement augmenté et s'étaient agrandies d'un dépôt de fines aiguilles rayonnantes ; en tout cas, l'auteur ne se considère pas comme étant autorisé à conclure avec certitude à la présence du beurre de coco.

L'auteur pense que ces différences proviennent des différences de solubilité et qu'il faudrait rendre la méthode plus pratique et plus précise.

Les conclusions de l'auteur indiquent que, seule, la méthode de M. Vandam peut donner des indications précises, à condition, toutefois, que les résultats en soient vérifiés.

Les autres méthodes peuvent donner des indications utilisables, si l'on peut opérer comparativement avec des beurres types provenant de la ferme d'où l'échantillon suspect doit provenir.

L. L.

Café de santé. — MM. Van Hamel Roos et Harmens signalent, dans la *Revue internationale des falsifications* de mai-juin 1901, la mise en vente, en Hollande, d'un produit vendu sous le nom de *Café de santé* et destiné, d'après le fabricant, *à rendre le café plus fort et à améliorer son goût et son parfum*. Ce produit, qui est vendu dans de petits sacs en papier bleu et qui ne porte ni nom ni adresse, est composé de 35 pour 100 de sable et de résidu de chicorée.

Dosage de la glycérine. — M. LEWKOWITSCH (*The Analyst* 1901, p. 35). — Il y a quelques années, M. Laborde (1) a

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 76 et 110.

publié une méthode pour la détermination de la glycérine dans les liqueurs fermentées, basée sur la réaction suivante :

$$C^3H^8O^3 + H^2SO^4 = C^3 + SO^2 + 5H^2O$$

L'auteur a examiné cette méthode comparativement avec d'autres ; les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

ÉCHANTILLONS	GLYCÉRINE dosée par la méthode à l'acétine	GLYCÉRINE dosée par la méthode au bichromate	GLYCÉRINE DOSÉE PAR LA MÉTHODE AU CARBONE de Laborde	
			avec les cendres	sans les cendres
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
N° 1......	—	13.79	4.76	—
			13.61	—
			12.76	—
			16.26	—
			10.96	—
N° 2......	86.21	—	89.54	88.39
			68.23	67.23
			73.2	72.25
			59.13	58.61
			77.73	77.2
			83.07	81.74
N° 3......	80.47	—	68.9	64.95
			57.35	54.41
			85.60	82.87
			69.26	68.07
			97.98	88.72
			44.50	40.60
N° 4......	81.31	—	76.92	75.9
			80.36	79.0
N° 5......	—	—	3.39	3.28
			3.19	3.03
			4.1	3.98
			1.18	1.01
			0.29	0.18

Le simple examen de ce tableau montre qu'il est difficile d'obtenir des résultats concordants. Suivant M. Lewkowitsch, il est à peu près impossible d'éviter l'inflammation du carbone divisé finement, lorsqu'on le chauffe pour éliminer les sels ammoniacaux.

De plus, le charbon obtenu renferme plus ou moins de matières minérales.

H. C.

Sur la limite de concentration des corps nutritifs pour la nutrition des moisissures. — M. Th. BOKORNY (*Biedermans Centralblat*, 1901, N° 8, p. 57, d'après *Der Bierbraner*, 1900, p. 158). — Les résultats obtenus par Bokorny sont très intéressants, parce qu'ils permettent de se

rendre compte comment l'eau distillée des laboratoires peut être polluée par les micro-organismes. Une solution de tartrate d'ammoniaque à 0.01 p. 100 ne peut plus entretenir la vie des moisissures, tandis qu'une solution d'hexaméthylamine à 1/10000 et même 1/20000 en permet encore la végétation. A une dilution de 1/10000, l'éthylaldéhyde sert encore de source de carbone pour beaucoup de bactéries.

Pour les corps minéraux, l'auteur a déjà fixé précédemment avec quelques bactéries les limites de dilution auxquelles ils sont encore nutritifs. Pour les bactéries, des quantités de corps minéraux de 0.01 et 0.005 p. 100 pouvaient encore suffire ; à 0.001 la vie cessait. Les algues végètent encore avec cette proportion si minime de matière minérale. Les bactéries ont des fonctions d'assimilation trop vives pour qu'une solution diluée à 0.001 p. 100 puisse leur fournir pendant assez longtemps de la matière minérale ; les algues ont une végétation très lente et peuvent ainsi trouver plus longtemps des corps minéraux en quantité suffisante.

La levure exige, comme les autres moisissures, une assez grande concentration des corps nutritifs ; à 0.02 p. 100, c'est-à-dire au 1/5000, les sels de potasse ne sont déjà plus assez concentrés ; à 0.01 p. 100, les sels de magnésium sont trop fortement dilués. La levure est plus sensible que les bactéries à la dilution de la nourriture minérale.

E. S.

Nouvelle falsification de la racine de belladone. — M. E.-M. HOLMES (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p 591). — Cette racine est mélangée en grande quantité (jusqu'à 60 p. 100) de racine de *Phytolacca abyssinica*. On peut reconnaître facilement cette dernière à sa structure anormale et à la présence de cristaux d'oxalate de chaux.

L'amidon du *phytolacca* diffère de celui de la belladone, mais la distinction n'est pas facile, à cause de la présence, dans la belladone, de quelques grains d'amidon presque semblables à ceux du *phytolacca*. A. D.

Faux séné. — M. H. HOLMES (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 646). — Le produit, présenté comme séné Tinevelly, est constitué par les feuilles du *Cassia montana*. Ses caractères distinctifs sont les suivants : folioles arrondies ou obtuses à leur extrémité ; nervures latérales à angle obtus ; surface inférieure portant un réseau bien marqué de nervures sombres ; sommet de la foliole armé d'une pointe entière ou brisée ; pétiole de la feuille laissant voir les traces de 10 à 15 paires de folioles, tandis que le séné de Tinevilly n'en a que de 6 à 8.

A. D.

Faux séné. — M. H.-G. GREENISH (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 694). — L'étude histologique du *Cassia montana* montre la différence entre cette plante et le séné Tinevelly. La poudre elle-même présente des caractères bien marqués : on n'y trouve pas de poils ; l'épiderme supérieur n'a pas de stomates ; de nombreux cristaux en rosettes d'oxalate de chaux se rencontrent dans la couche de cellules en palissades.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Galvanoplastie et galvanostégie, par AD. MINET. — 1 vol. de 185 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier Villars et Masson, éditeurs, Paris) ; prix du vol. 2 fr. 50. — L'auteur décrit tous les procédés d'électrolyse anciens et récents, à l'aide desquels on obtient, au sein de solutions salines, des dépôts métalliques, adhérents ou non, mais uniformes et doués de cohésion.

Ces procédés forment deux groupes : la Galvanostégie et la Galvanoplastie ; l'ouvrage est divisé en autant de parties.

La première partie est consacrée à la Galvanostégie ou dépôt galvanique d'un métal sur un autre métal, et à la Galvanotypie, ou dépôt galvanique sur un corps isolant rendu bon conducteur de l'électricité.

L'auteur s'étend longuement sur le cuivrage, le nickelage, l'argenture et la dorure, qui constituent les applications les plus importantes de la Galvanostégie ; il donne également les formules les plus usuelles qui assurent un bon dépôt de la plupart des autres métaux ; un paragraphe est aussi consacré à la coloration et à l'ornementation galvanique, telles, par exemple, que l'épargne, la niellure, la damasquinure, etc.

La Galvanoplastie, ou reproduction d'un objet déterminé au moyen d'un dépôt métallique, fait l'objet de la deuxième partie.

L'Electrotypie ou reproduction des compositions typographiques et des gravures, qui a pris un si grand développement ces dernières années, constitue une branche de la Galvanoplastie, que l'auteur a traitée d'une façon très complète.

En résumé, cet ouvrage possède les qualités des précédents Livres du même auteur, parus dans l'Encyclopédie : clarté dans l'exposition du sujet, précision dans la description des procédés consacrés par la pratique, documentation très complète.

Le soufre et l'acide sulfureux étudiés au point de vue de leurs applications en viticulture et en œnologie, par P. C. MESTRE, brochure de 22 pages (Féret, éditeur, 15, Cours de l'Intendance, Bordeaux). — Cette brochure est, ainsi que l'indique M. Mestre en sous-titre, une critique du projet du Laboratoire municipal de Paris concernant la réglementation de l'emploi du soufre dans le traitement des vins.

Voici quel est le résumé des conclusions du travail de M. Mestre :

Dans la réglementation proposée, le cas du soufrage des vins se trouve ramené à celui du plâtrage.

En admettant que cette assimilation soit légitime, il faudrait, dit-il, pour qu'elle pût être adoptée sans protestation :

« 1° Que la base du calcul qu'elle nécessite fût certaine, c'est-à-dire que la teneur native des vins en acide sulfurique de combinaison se montrât invariable pour une région ou pour une catégorie de cépages.

« 2° Que, conformément aux règles les plus rigoureuses de la docimasie, le dosage de l'acide sulfurique total portât, sans exception aucune, en tous les cas, sur l'intégralité de l'élément *soufre* existant dans le milieu soumis à l'analyse.

« 3° Que le chiffre limite de sulfate neutre de potasse fût porté à 2 gr. 50 par litre, avec une tolérance de 0 gr. 25.

« 4° Qu'on considérât le seul acide sulfureux libre.

« 5° Que les méthodes de dosage fussent unifiées, au moins en France.

« 6° Qu'on prouvât que toute fumure, tout amendement, tout traitement antiparasitaire et toute pratique culturale ayant pour effet d'augmenter la proportion de soufre dans le pied de vigne, et particulièrement dans le raisin, nuisent à la qualité du vin.

« 7° Qu'on prouvât encore que l'acide sulfureux n'est pas, pour le vin, un merveilleux topique.

« 8° Qu'on indiquât par quel produit ou par quel procédé on pourrait si, l'on vient à en restreindre l'emploi, le remplacer dans les soins spéciaux que réclament les grands, les inimitables vins blancs Girondins. »

Nous avons voulu citer intégralement les conclusions de M. Mestre, pour faire bien connaître la nature de ses critiques. Nous ne pensons pas, d'ailleurs, que le Laboratoire municipal de Paris ait voulu atteindre l'emploi du soufre pour les vins girondins de la région de Santernes, vins pour lesquels l'emploi du soufre est, actuellement au moins, indispensable. Le but du Laboratoire municipal était de réagir contre l'emploi abusif des préparations à base d'acide sulfureux dans les vins de consommation courante.

Au point de vue purement analytique, nous croyons qu'il serait très facile de se mettre d'accord pour l'unification des méthodes de dosage. Le dosage des acides sulfureux libre et combiné s'effectue très facilement par la méthode qui a été décrite ici (Voyez *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 82). Quant au dosage du soufre total, on peut adopter l'oxydation par la solution d'iode ioduré, suivie de la précipitation par le chlorure de baryum. L'application de cette méthode donne des résultats concordants.

X. R.

Tableaux synoptiques pour l'analyse des farines, par F. Marion, et le Dr Manget. — 1 vol. in-16 carré de 80 pages, avec 16 figures (J.-B. Baillère et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris) ; prix du volume cartonné à l'anglaise, 1 fr. 50. — La chimie est l'auxiliaire indispensable de toute industrie. Cependant, jusqu'à ces dernières années, la minoterie, tout en possédant un matériel mécanique des plus perfectionnés, semblait croire inutile de recourir à la science. La chimie des farines a enfin pris son essor ; les dosages se sont précisés ; les méthodes d'analyse ont été très étudiées et les minotiers, comme les bou-

langers, ne peuvent plus se passer du laboratoire. Aux uns, il permet de connaître les qualités et les défauts des blés qu'ils ont à moudre et de procéder par voie de coupages convenables pour créer un type de farine conforme au programme tracé; aux autres, il détermine, d'une manière absolument précise, les caractères que doivent montrer à la panification les farines employées.

MM. Marion et Manget exposent les analyses essentielles avec les méthodes qui sont les plus simples, tout en donnant des résultats aussi précis que possible. Pour en rendre l'application plus facile à tous, il ont présenté, dans un chapitre spécial, les analyses sommaires permettant d'obtenir rapidement les caractéristiques indispensables pour la détermination d'une farine sans le secours de connaissances chimiques approfondies. Ces analyses étaient les seules mises en pratique, avant que M. Fleurent ait posé les principes de l'appréciation de la valeur boulangère des farines, en chiffrant, par le rapport des éléments de gluten, les phénomènes observés à la cuisson. A ce point de vue, MM. Marion et Manget exposent la méthode d'analyse du gluten qui leur a donné les meilleurs résultats.

Enfin, dans un dernier chapitre, relatif aux falsifications, ils ont fait figurer des vues microscopiques facilitant le travail d'investigation du chimiste.

Le plan suivi est celui de la succession des analyses, permettant d'obtenir, en vingt-quatre heures, les résultats de l'analyse complète.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours de l'institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du nouveau service d'analyse et de chimie appliquée à l'hygiène (2e année) commenceront le mardi 5 novembre.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

Il peut donner lieu à un certificat.

Pour les conditions, s'adresser 26, rue Dutot (Service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE 28 ans, connaissant allemand et anglais, ayant travaillé dans laboratoires et usine, cherche un emploi. — S'adresser au Bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales M. D.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur quelques causes d'erreurs dans le dosage de l'acidité volatile des vins.

Par M. Curtel, Docteur ès-sciences, directeur de l'Institut œnologique de Bourgogne.

On sait que l'acidité totale d'un vin est la somme d'une série d'acidités partielles, dues : 1° aux acides et sels acides fixes; 2° aux acides volatils ; 3° à l'acide carbonique en dissolution, en sorte que, si l'on rapporte ces diverses acidités à l'acide sulfurique et qu'on les désigne par les symboles AT, AF, AV, AC (acidité totale, fixe, volatile, carbonique), on peut écrire AT = AF + AV + AC.

Or, il nous est arrivé, avec certains vins, de constater que, si l'on dose séparément ces quatre acidités, l'égalité ci-dessus ne se vérifie plus et que l'acidité totale, dosée directement, est inférieure à celle calculée par addition des trois acidités partielles. Après avoir, d'abord, attribué l'écart aux erreurs possibles d'expérience, nous avons pu nous convaincre qu'il provenait de ce que l'on considérait comme fixes des sels qui, dans les conditions de l'expérience, ne le sont plus, tels, par exemple, les formiate, acétate, propioniate et butyrate de potasse, ainsi que les éthers correspondants, lesquels peuvent se rencontrer dans les vins sains ou malades.

Nous avons pris diverses solutions exemptes de tout corps volatil acide, mais contenant divers sels considérés comme purs et existant généralement dans les vins en plus ou moins forte proportion. Plaçant 50 cc. de ces solutions dans un ballon, nous les avons distillés dans un courant de vapeur d'eau, comme si c'eût été du vin, et nous avons recueilli 300 centimètres cubes de liquide, dans lesquels nous avons dosé l'acidité, ce qui nous a donné, par litre de liquide, une certaine teneur fictive en acides volatils.

Première série d'expériences. — Nous opérons sur des solutions de concentration variable, contenant eau, acétate neutre de potasse, bitartrate de potasse, et nous trouvons toujours, dans le liquide distillé, une acidité qui ferait attribuer au liquide primitif une teneur en acide volatil qui pourtant est nulle, l'acétate employé étant parfaitement neutre et exempt d'acide acétique libre.

Exemple :

Eau......................	1.000
Bitartrate de potasse........	5
Acétate de potasse..........	1

L'acidité volatile, due à la décomposition de l'acétate par le bitartrate sous l'action de la chaleur, représenterait, par litre, une teneur de 0 gr. 44, exprimée en acide acétique. Cette proportion est d'autant plus élevée que la quantité de sel acide ou d'acétate est elle-même plus élevée.

Deuxième série d'expériences. — Nous substituons le formiate de potasse à l'acétate ; les résultats obtenus sont analogues.

Exemple :

Eau......................	2.000
Bitartrate de potasse........	5
Formiate de potasse.......	1

L'acidité du distillatum ferait attribuer à la solution primitive, pourtant exempte de tout acide volatil, une acidité volatile de 0 gr. 2.

Même observation que dans le cas précédent : la décomposition du formiate dépend de la quantité de bitartrate, comme aussi de formiate.

3e série d'expériences. — Les acides les moins énergiques suffisent à déterminer cette décomposition.

Exemple ; le tannin :

Eau......................	1.000
Tannin....................	4
Acétate de potasse..........	2

Comme dans les cas précédents, on opère toujours sur 50 cc. de liquide, et on distille 800 cc. d'eau dans un courant de vapeur d'eau.

L'acidité volatile par litre s'élève à 0 gr. 6.

Conclusion. — On voit que, dans le dosage de l'acidité volatile des vins par distillation directe dans un courant de vapeur d'eau, une cause d'erreur appréciable réside dans le fait de la non fixité, dans les conditions de l'expérience (chaleur et milieu acide) de sels pouvant exister dans le vin et considérés comme fixes.

II. *Autre cause d'erreur.* — Celle-ci, un peu moindre, est due à l'emploi de l'eau *ordinaire*, soit en addition au vin, soit pour fournir le courant de vapeur. Cette eau contient du gaz carbonique, qui se dégage avec la vapeur et se redissout dans l'eau dans le parcours du réfrigérant.

Exemple : on opère sur 50 cc. d'eau ordinaire ; on remplit le générateur à vapeur d'eau ordinaire également ; on recueille 300 cc. de distillatum ; l'acidité volatile fictive, que, s'il s'était agi de vin, on aurait à tort attribuée à celui-ci, s'élève à 0 gr. 29 par litre.

Si l'on remplace l'eau ordinaire par de l'eau *distillée bouillie*, l'acidité trouvée n'est plus que de 0,02, c'est-à-dire que l'erreur devient négligeable.

Conclusion. — Il faut n'employer que de l'eau distillée bouillie, et, pour faciliter l'ébullition, ajouter dans le générateur un peu de sulfate de baryte ou de kaolin.

III. Enfin, et pour terminer, nous dirons que certains vins vieux ont une acidité volatile apparente très faible, alors que la quantité d'acide acétique combiné sous forme d'éther est considérable. Nous ne citerons qu'un exemple : un *vin jaune* du Jura, qui titrait seulement 0,8 d'acidité volatile, alors qu'il ne contenait pas moins de 1 gr. 6 d'éther acétique, ce qui représentait 1 gr. 09 d'acide acétique combiné sous cette forme, sans compter celui qui était fixé sous forme d'acétate de potasse et que nous n'avons pas recherché. Cela portait à 1,69 au minimum la dose d'acide acétique réellement présente dans le vin.

Or, l'éther acétique, comme beaucoup d'autres, ne présente pas une fixité parfaite. Il est décomposé plus ou moins vite par l'eau chaude et une distillation prolongée en amène le dédoublement partiel. La cause d'erreur, il est vrai, est de peu d'importance, mais elle est cependant bonne à signaler.

Exemple :

Eau	100 cc.
Ether acétique	8 —

50 cc. du produit distillé ont donné une acidité volatile, par litre, de 0,09 seulement.

Pour éviter toutes ces erreurs, nous avons adopté le procédé suivant, dans lequel le réfrigérant est supprimé et qui permet d'exécuter à la fois un grand nombre de dosages.

Une petite chaudière métallique sert de générateur de vapeur ; celle-ci se rend dans une rampe circulaire, d'où elle pénètre, par six tubes de verre effilés à leur extrémité inférieure et recourbés en arc de cercle dans un plan horizontal, au fond d'autant de fioles à fond plat, placées sur un bain de sable. Chaque fiole reçoit 25 cc. de vin et 25 cc. d'eau. Elles sont fermées par un bouchon, que traversent le tube d'amenée de vapeur, plongeant au fond, et celui de sortie, qui s'arrête net au ras du bouchon et qui est de sec-

tion double ; par celui-ci vapeurs et produits volatils se perdent dans l'air. On a, au préalable, dosé l'acidité totale du vin (acide carbonique déduit). Après 1 heure de distillation, on dose l'acidité fixe du résidu ; la différence donne l'acidité volatile. Il faut avoir soin de régler la chauffe du bain de sable et l'arrivée de vapeur, de manière que le niveau du liquide reste invariable dans les fioles. L'appareil, qui nous donne toute satisfaction, rappelle le dessiccateur de Courtonne, qui sert à doser l'eau dans les matières sucrées.

Sels de nickel réactifs des sucres réducteurs,

Par M. Duyk (1)

Lorsqu'on fait bouillir un sel de nickel en solution alcaline avec un sucre réducteur (glucose, lévulose, lactose, maltose), il se produit un précipité d'oxyde nickeleux, dont la couleur varie du brun au noir intense, suivant les quantités de produits mis en présence, et aussi suivant la concentration des liqueurs. La réaction est extrêmement sensible et permet de retrouver des traces de glucose. Le réactif se prépare en prenant 25 cc. d'une solution de sulfate de nickel à 20 p. 100, qu'on additionne de 25 cc. de lessive de soude de densité à 1,33 et de 50 cc. d'une solution aqueuse renfermant 3 gr. d'acide tartrique. On obtient ainsi une liqueur faiblement verdâtre, limpide, d'une très grande stabilité, même à chaud. Le réactif a donc, sur les liqueurs cupro-potassiques ordinaires, qui se réduisent souvent spontanément à chaud, un avantage incontestable. Pour l'usage, on en fait bouillir quelques cc. dans un tube à essai ; on ajoute la solution sucrée ; la liqueur se trouble aussitôt, brunit ou noircit. Une solution de sucre interverti à 0,50 p. 100 donne très nettement la réaction. L'urine non sucrée n'exerce aucune action sur le réactif.

Nota. Ce travail était terminé lorsque j'ai eu connaissance d'une communication faite sur le même sujet à la même époque par M. Sollmann (*Pharm. Zeit.*, 1901). Les remarques qu'il apporte sont cependant un peu différentes des miennes.

Nouveau procédé de recherche et de dosage de l'acide salicylique,

Par M. H. Pellet.

On sait que l'acide salicylique est volatil. Pour cette raison, toutes les solutions renfermant cette substance doivent être alca-

(1) Communication faite à l'Association belge des chimistes, juillet 1901.

linisées lorsqu'elles doivent être soumises à l'évaporation. Sans cette précaution, la perte peut atteindre 90 p. 100.

Nous avons cherché à utiliser cette propriété pour la recherche et même pour le dosage de l'acide salicylique.

Après diverses expériences, nous avons reconnu que, si l'on fait bouillir une solution acide contenant 6 à 7 centigr. d'acide salicylique par litre, la vapeur contient de l'acide salicylique. Il suffit de la condenser sur un agitateur froid pour obtenir une goutte donnant la coloration violette avec le perchlorure de fer, en opérant par touche sur une plaque de porcelaine.

Lorsque le liquide renferme moins de 7 centigr. d'acide salicylique par litre, la coloration n'est pas visible. mais, en concentrant, on arrive à constater qu'à un moment donné la vapeur condensée fournit la coloration caractéristique. A ce moment, le liquide concentré correspond à une richesse de 6 à 7 centigr. d'acide salicylique par litre.

Pour connaître la proportion d'acide salicylique que contient un liquide, il suffit donc de savoir le degré de concentration. Si l'on a dû évaporer 20 cc. de liquide à 6 cc. pour obtenir la réaction avec la vapeur, c'est que, dans les 6 cc., il y a la valeur de 0 gr. 0006 ou 0 gr. 0007 d'acide salicylique par 10 cc., soit dans les 6 cc. environ 0 gr. 0004. Cette proportion étant celle que contiennent 20 cc. de liquide, la quantité contenue dans 1 litre sera 0 gr. 0004 × 50, soit 0 gr. 02.

Pour obtenir facilement la réaction, on frotte la plaque de porcelaine avec un linge légèrement gras. De cette façon, les gouttes de perchlorure de fer étendu qu'on y dépose ne s'étalent pas. Il faut chercher à faire des gouttes de très petite dimension, afin de ne pas trop diluer la goutte du liquide à examiner.

Si la substance renferme une dose d'acide salicylique dépassant 6 centigr. par litre, on procède alors à une dilution.

Evidemment, les liqueurs doivent toujours être acidifiées avant l'ébullition.

Lorsqu'on opère directement avec les vins, la réaction n'est pas très nette, par suite de la présence de plusieurs acides qui nuisent à la réaction, mais on agit alors sur le produit résultant de l'extraction par l'éther ou mieux par la benzine.

Dosage du fer dans les moûts de distillerie.

Par M. M.-E. Pozzi-Escot.

Nous avons eu à doser récemment le fer existant dans un moût de distillerie industrielle, dans laquelle on utilisait, comme ma-

tière première, la fécule de pomme de terre, qu'on saccharifiait par l'acide sulfurique. La distillerie qui nous avait envoyé le moût ayant pour objet la préparation directe d'eau de vie, on faisait intervenir, durant les opérations, divers produits chimiques destinés à neutraliser et à chasser certains principes odorants, provenant de la fécule, et élaborés en cours de fabrication.

C'est sans doute pendant le passage de ce moût acide à travers divers appareils qu'il se chargeait de fer.

Les constantes du moût étaient :

Densité.	1.107 gr.
Acidité.	4 gr. 500 en SO^4H^2
Glucose	150 gr. par litre

L'acidité était formée d'acide tartrique.

On a opéré un premier dosage du fer en précipitant celui-ci par le sulfhydrate d'ammonium, dissolvant le précipité de sulfure ferreux dans l'acide chlorhydrique étendu et précipitant de nouveau le fer par l'ammoniaque.

Plusieurs dosages, effectués par cette méthode, ont donné : 0 gr. 523 de sesquioxyde de fer par litre de moût.

Nous avons pensé, malgré la grande concordance observée dans la série d'essais faits par cette méthode, que, vu la grande quantité de matières organiques en présence, une partie du fer aurait pu échapper à la précipitation. Nous avons alors refait une nouvelle série de dosages, mais en détruisant au préalable toute la matière organique par une série de traitements à l'acide chlorhydrique et au chlorate de potasse. Le magma charbonneux, calciné, a été traité par l'eau régale, et l'on a ensuite appliqué la méthode précédente ; les résultats ont été conformes à nos prévisions, et la teneur en fer réelle du moût a du être portée de 0 gr. 523 à 0 gr. 700 (calculé en Fe^2O^3).

Nous croyons devoir conclure que, dans les dosages de matières minérales en présence d'un grand excès de matires organiques, la destruction de celles-ci s'impose et que la précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque ne saurait suffire.

(*Laboratoire de M. Jacquemin à Malzéville*, le 14 septembre 1901.)

Composition des vins blancs de Sauternes

Par M. X. Rocques

On sait que, dans la région de Sauternes, on produit des vins blancs liquoreux très réputés. Ces vins sont obtenus en cueillant la vendange très tardivement et en soufrant énergiquement les

vins lorsque la fermentation principale est terminée, de manière à arrêter celle-ci et à conserver dans le vin une certaine dose de sucre.

Parmi les vins du pays de Sauternes, ceux du château d'Yquem jouissent d'une renommée universelle. Celle-ci est justement méritée, car ces vins possèdent au plus haut point, non seulement les qualités de moelleux et de douceur qu'on recherche dans les vins de cette région, mais aussi des qualités propres de goût et de parfum qui en font un vin de haute race. Au cours d'un travail sur le soufrage des vins, j'ai eu l'occasion d'analyser un certain nombre d'échantillons de vins du château d'Yquem et j'ai pensé que ces analyses pourraient intéresser les lecteurs des *Annales*. J'ai examiné les vins des sept années suivantes :

1874, qui est un vin liquoreux, bouqueté et d'une réussite parfaite. Cette année est très estimée.
1880, qui ne paraît pas avoir très bien réussi et qui a tendance à se madériser.
1889, qui est maigre, mais bon.
1893, qui est liquoreux et se rapproche un peu, comme réussite, du vin de 1874.
1894, qui est maigre et ne paraît pas valoir le vin de 1889.
1896, qui est liquoreux et assez bien réussi.
1898, qui est maigre et de qualité à peu près égale au vin de 1894.

Voici quelques détails sur la manière dont les dosages ont été effectués.

L'extrait à 100 degrés a été dosé par évaporation dans une capsule de platine de 7 centimètres de diamètre sur 2 centimètres de hauteur. On a maintenu sur le bain-marie bouillant pendant 7 heures. On a fait deux opérations : l'une en prenant 10 cc., l'autre, en prenant 20 cc. de vin. Les résultats obtenus dans l'essai où l'on a opéré sur 20 cc. sont notablement plus élevés, même avec les vins peu sucrés, ce qui est le cas pour les vins de 1889 et de 1898.

L'extrait dans le vide a été dosé par évaporation de 5 cc. de vin dans une capsule de verre de 7 centimètres de diamètre, placée pendant 5 jours dans le vide sur SO^4H^2.

On remarquera qu'il y a, dans ces vins, une grande différence entre l'extrait à 100 degrés et l'extrait dans le vide ; cette différence est accentuée surtout dans les vins les plus sucrés ; elle dépasse 20 grammes dans les trois vins les plus liquoreux, ceux de 1874, 1893 et 1896. J'ai entrepris, il y a quelques années, des essais pour comparer les résultats obtenus dans le dosage de l'extrait par évaporation à 100 degrés et dans le vide. Or, lors-

qu'on opère sur des solutions de lévulose et de glucose, on observe que ces sucres retiennent, dans le vide, une molécule de H^2O, qu'ils perdent à 100 degrés. L'extrait dans le vide est, de ce fait, supérieur de 1/10e du poids des sucres à l'extrait à 100 degrés.

Le dosage des sucres a été effectué par le procédé que j'ai décrit ici (1).

L'acidité a été déterminée en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; l'acidité fixe a été dosée sur le vin desséché dans le vide, en utilisant la prise d'essai ayant servi à la détermination de l'extrait dans le vide.

L'acide sulfureux, sous ses diverses formes, a été dosé par la méthode décrite dans ce Recueil (2).

Le tableau ci-contre résume les résultats analytiques obtenus.

Tous ces vins, on le voit, ont une richesse alcoolique assez grande. Si l'on calcule la teneur en sucre correspondant à cet alcool, et qu'on ajoute le sucre restant dans le vin, on a la richesse saccharine du moût ayant servi à préparer le vin. Voici ces chiffres, que nous avons calculés en admettant que, dans la pratique, un degré d'alcool correspond à 18 grammes de sucre :

	SUCRE		
	correspondant à l'alcool du vin	restant dans le vin	total contenu dans le moût
1874	268.2	82.1	350.3
1880	241.2	22.9	264.1
1889	210.6	7.3	217.9
1893	230.4	82.7	313.1
1894	244.8	13.2	258.0
1896	237.6	64.7	302.3
1898	250.2	9.8	260.0

Je ferai deux remarques au sujet des chiffres de ce tableau : la première, c'est que la richesse saccharine des moûts est très élevée, ce qui tient à ce qu'on laisse longtemps les raisins sur les souches, et qu'il y a, entre le moment de la maturité et celui de la cueillette, une dessiccation notable. La seconde remarque que l'on peut faire, c'est que la qualité et la valeur marchande de ces vins sont en rapport avec la richesse saccharine des moûts qui les ont produits. Ce sont les trois meilleurs vins : ceux de 1874, de 1893 et de 1896 qui ont la plus grande richesse saccharine : tous ont plus de 300 grammes par litre.

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1900*, p. 182 et 216.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1897*, p. 421.

	1874	1880	1889	1893	1894	1896	1898
Alcool p. 100 en volume	14°9	13°4	11°7	12°8	13°6	13°2	13°9
Extrait sec à 100 degrés, sur 10 cc.	115.20		19.40	124.80	33.50	92.20	30.20
Extrait sec à 100 degrés, sur 20 cc.	117.85	58.72	23.35	127.80	36.10	95.45	33.00
Extrait dans le vide	139.30	70.20	33.10	152.80	44.00	113.90	40.50
Sucre réducteur calculé en sucre interverti	82.08	22.92	7.33	82.70	13.22	64.70	9.82
Pouvoir rotatoire (épaisseur : 20 cm)	— 9°40′ ($t = 14°$)	— 2°10′ ($t = 18°$)	— 0°40′ ($t = 18°$)	— 7°50′ ($t = 13°5$)	— 1°2′ ($t = 16°5$)	— 7°28′ ($t = 19°$)	— 1°8′ ($t = 16°5$)
Glucose	19.38	6.98	2.32	26.05	4.86	14.86	2.34
Lévulose	62.70	15.94	5.01	56.65	8.36	49.84	7.48
Cendres totales	3.27	2.96	2.30	4.89	3.92	3.65	3.72
Carbonate de potasse dans les cendres solubles	0.89	0.07	0.24	1.84	0.24	0.91	0.19
Acidité en SO^4H^2, fixe	4.02	6.08	2.81	4.12	3.94	3.90	3.35
Acidité en SO^4H^2, volatile	0.44	1.02	1.06	1.02	0.76	0.90	0.93
Acidité en SO^4H^2, totale	4.46	7.10	3.87	5.14	4.70	4.80	4.28
Acide sulfureux, libre	0.012	0.025	0.043	0.154	0.110	0.092	0.043
Acide sulfureux, combiné	0.167	0.154	0.136	0.450	0.220	0.254	0.182
Acide sulfureux, total	0.179	0.179	0.179	0.604	0.330	0.346	0.225
Sulfate de potasse, correspondant à SO^2 total	0.49	0.49	0.49	1.64	0.90	0.94	0.61
Sulfate de potasse, préexistant	0.62	1.70	1.01	0.82	1.22	0.96	1.58
Sulfate de potasse, correspondant au soufre total	1.11	2.19	1.50	2.46	2.12	1.90	2.19

Au point de vue des sucres, on constate que les vins de 1874 et de 1893 ont très sensiblement la même dose de sucre, et cependant, à la dégustation, le premier paraît notablement plus sucré que le second. Cela tient, sans aucun doute, à ce que, si ces vins contiennent la même dose de sucre total, le rapport entre le lévulose et le glucose diffère dans les deux ; le vin de 1874 est plus riche en lévulose que celui de 1893, et l'on sait que, tandis que le glucose a une saveur sucrée peu prononcée, le lévulose a une saveur douce et agréable.

Voici les rapports qui existent entre le glucose et le lévulose dans ces divers vins :

	RAPPORT $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$
1874	$\frac{100}{323}$
1880	$\frac{100}{228}$
1889	$\frac{100}{217}$
1893	$\frac{100}{217}$
1894	$\frac{100}{176}$
1896	$\frac{100}{335}$
1898	$\frac{100}{319}$

On pourrait peut-être tirer quelques indications utiles de la teneur en matières minérales totales. Si l'on considère, d'une part, cette teneur et, de l'autre, la quantité de substances extractives autres que le sucre, on peut se rendre compte, avec une certaine approximation, de la concentration qu'a subie le jus du raisin par suite de la dessiccation sur le cep. Mais il ne faudrait pas pousser trop loin cette considération et espérer y trouver une base très solide.

Il est plus intéressant de constater que les cendres ont une réaction alcaline très nette ; le soufrage énergique de certains vins, tels que celui de 1893, n'a pas été suffisant pour saturer la totalité de la potasse des sels organiques du vin.

Au point de vue de l'acidité, on remarque que, sauf le vin de 1880, qui est acide, ces vins ont une teneur normale en acidité. La richesse en acides volatils n'est pas élevée ; il y a lieu, d'ailleurs, de tenir compte de l'acidité due à l'acide sulfureux total, acidité

qui figure dans ces acides volatils. La teneur en acide sulfureux est, comme on peut le voir, très variable ; les vins de 1874, de 1880 et de 1889 ne renferment que 0,179 d'acide sulfureux total, tandis que celui de 1893 en contient 0,604. Il est probable qu'on n'a été amené à soufrer ce dernier vin d'une manière aussi excessive que parce qu'il a nécessité de plus nombreux soutirages et qu'il a donné des craintes de fermentation. Il est incontestable, en tous cas, que cette dose considérable d'acide sulfureux nuit au bouquet du vin.

Comme ce vin est riche en sucre, il est bien probable qu'une partie de l'acide sulfureux qui s'y trouve encore à l'état libre se combinera au sucre, ce qui aura pour effet d'atténuer le goût soufré. A partir du moment où le vin est mis en bouteilles, on peut admettre que l'acide sulfureux cesse de s'oxyder dans une proportion sensible et que les seules modifications qui se produisent résultent de la combinaison de l'acide sulfureux avec le sucre.

J'ai voulu me rendre compte de la proportion d'acide sulfureux qui, dans ces vins, était combiné à l'aldéhyde et au sucre ; j'ai effectué, pour cela, le dosage des aldéhydes, en opérant sur le produit de la distillation de 200 cc. de vin. Pour cela, le produit de la distillation, qui contient un excès d'acide sulfureux, est placé dans un petit ballon solidement bouché et chauffé pendant deux heures à 50 degrés, afin d'assurer la combinaison de la totalité de l'aldéhyde avec l'acide sulfureux ; on laisse refroidir ; on ajoute un peu de solution aqueuse d'amidon et on verse de la solution d'iode N/20, jusqu'à ce que la teinte bleue apparaisse ; à ce moment, la totalité de l'acide sulfureux libre est oxydée ; et il ne reste plus que l'acide sulfureux combiné à l'état d'acide aldéhyde sulfureux ; on ajoute 10 cc. de solution de potasse à 10 p. 100, et on laisse en contact pendant un quart d'heure ; l'acide aldéhyde sulfureux est ainsi décomposé ; on rend la liqueur acide par l'acide sulfurique dilué au tiers, et l'on titre l'acide sulfureux au moyen de la solution d'iode N/50 ; 1 cc. de cette liqueur correspond à 0,0064 d'acide sulfureux ou à 0,0044 d'aldéhyde. Voici les résultats obtenus :

		ACIDE SULFUREUX	
	Aldéhyde par litre	combiné à l'aldéhyde	combiné au sucre
1874	0gr044	0gr064	0gr103
1880	0.044	0.064	0.090
1889	0.033	0.048	0.088
1893	0.046	0.066	0.384
1894	0.039	0.056	0.154
1896	0.044	0.064	0.190
1898	0.035	0.051	0 131

Méthodes officielles d'analyse des engrais ;

(*Examen de l'ouvrage de M. Sidersky sur ce sujet*)

Par M. H. Pellet.

L'ouvrage de M. Sidersky est, comme son titre l'indique, un *Recueil international des méthodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et d'Amérique, rédigé conformément au vœu formulé par le Deuxième Congrès international de chimie appliquée.*

Il est donc très intéressant à consulter, puisqu'il nous fait connaître les nombreuses méthodes qui sont appliquées dans les principaux pays à l'analyse des matières fertilisantes et qui sont parfois si différentes entre elles.

Après avoir parcouru cet ouvrage, nous jugeons à propos de présenter quelques observations qui, naturellement, ne s'adressent nullement à l'auteur distingué qui a bien voulu se charger de ce travail, mais aux méthodes qui y sont décrites, et cela dans l'espoir que ces réflexions pourront être utiles pour le V[e] Congrès international de chimie appliquée qui se tiendra à Berlin en 1902.

Méthodes adoptées en France.

Dosage de la potasse à l'état de chloroplatinate de potasse. — Ce dosage s'effectue en traitant la solution aqueuse par l'eau de baryte (page 27) en excès. Il est dit de filtrer et d'ajouter ensuite le carbonate d'ammoniaque. Nous avons reconnu qu'il est inutile de filtrer avant l'addition du carbonate d'ammoniaque.

Pour laver le chloroplatinate, nous préférons l'emploi du mélange indiqué par Péligot, c'est-à-dire de l'alcool à 80° additionné de 1/6 d'éther. On peut opérer immédiatement la filtration, sans avoir besoin de laisser séjourner la matière sous une cloche.

Il est dit (page 29) que le chloroplatinate de potasse est reçu sur un petit filtre, placé lui-même dans un autre filtre de poids identique. C'est la méthode ordinaire ; mais il nous semble plus rationnel d'opérer ainsi : le filtre, qui ne doit servir que de témoin, est coupé à la pointe sur une longueur de 1 centimètre environ ; de plus, il est fendu dans le sens de la hauteur, ce qui permet : 1° d'enlever facilement le filtre extérieur, pour le séparer du filtre intérieur, même lorsqu'ils sont mouillés ; 2° de pouvoir facilement recueillir le précipité déjà retenu par le premier filtre, dans le cas où celui-ci viendrait à crever. Avec la disposition ordinaire, cela est presque impossible. Nous employons,

d'ailleurs, cette disposition pour tous les cas où il y a à recevoir un précipité sur deux filtres tarés.

A la page 30, il est dit, à propos du dosage de la potasse par le procédé Corenwinder et Contamine, qu'on doit traiter la masse évaporée par l'alcool à 95° et laisser en contact *pendant plusieurs heures*. Avec l'alcool éthéré dont il est parlé plus haut, on n'a pas besoin d'agir ainsi.

De plus, il n'est pas nécessaire de modifier la méthode ordinaire ; on peut parfaitement suivre la méthode classique et, après avoir pesé le chloroplatinate, vérifier sa pureté au moyen de la réduction par le formiate de soude, traiter le chloroplatinate de potasse recueilli sur un filtre ordinaire par de l'eau chaude pour le réduire ensuite.

Nous ne voyons pas la nécessité de traiter par l'acide chlorhydrique la matière dans laquelle on veut doser la potasse suivant le procédé Corenwinder et Contamine (n° 5), alors qu'on se contente de l'eau chaude pour le procédé classique (n° 4).

Comme, d'autre part, il n'est pas nécessaire d'éliminer l'acide nitrique, le procédé se simplifie beaucoup, puisqu'il suffit d'évaporer le liquide provenant du traitement de la matière par l'eau, en présence d'une quantité suffisante de chlorure de platine, d'acidifier légèrement le tout et d'évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. Le reste comme il est dit. On évite ainsi la dissolution du fer, des phosphates, etc.

A propos de la filtration du platine réduit, il est dit que, si l'on remarque une teinte grise dans le liquide filtré, il faut le laisser séjourner du jour au lendemain (page 32) ; on décante le liquide et le dépôt noir est ajouté au premier, etc.

Si le liquide est gris, c'est que la réduction a été incomplète ou bien que la dose d'acide est insuffisante pour tenir le platine sous une forme granulée spéciale. Il suffit donc la plupart du temps de reprendre le liquide gris, de le chauffer avec un peu de formiate de soude à l'ébullition et de reprendre par l'acide chlorhydrique. Le précipité est facilement retenu. Quelquefois, cependant, la liqueur ne devient grisâtre que lors du lavage, parce qu'on n'a pas une eau de lavage assez acide. Bien souvent il suffit d'acidifier la liqueur grise et de la filtrer à nouveau.

Nous ferons remarquer ici que, à propos des filtres à calciner, il est dit que le filtre ayant reçu la matière est mis *à dessécher*, puis calciné ; nous ne comprenons pas pourquoi cette dessiccation préalable, qui n'a aucune raison d'être et qui peut être nuisible. En portant directement le filtre au moufle ou sur un bec de gaz, on a une calcination plus rapide, car on perd beau-

coup de temps à laisser sécher un filtre. De plus, lorsqu'on a de la silice, par exemple, à doser, la calcination du filtre sec présente un inconvénient : le filtre brûlant avec trop de rapidité, les gaz entraînent de la matière, ce qui n'a pas lieu avec le filtre calciné humide, puisque la matière organique brûle sans dégagement de gaz, pour ainsi dire, et en se carbonisant.

Du reste, à propos de la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien (page 57), il est bien recommandé de placer la capsule qui contient le filtre sur le bord du moufle pour produire une dessiccation lente, en ayant soin d'éviter l'inflammation du papier. On obtient facilement ce résultat en calcinant le filtre mouillé.

Pour passer du poids du platine au poids de la potasse, il est donné le coefficient 0,4757 ; M. Petermann a indiqué le coefficient 0,4835, qu'on retrouve à la page 81, lors de la description de la méthode adoptée en Belgique, etc., pour le dosage de la potasse. On devait bien s'entendre à cet égard ; cela est très important, car, si un produit renferme, par exemple, 38,056 p. 100 de potasse calculée avec le coefficient français 0,4757, cette teneur deviendra 38,680 p. 100 en adoptant le coefficient officiel belge 0,4835.

Pour peu qu'il y ait un écart dans les dosages, on arrive ainsi à admettre la possibilité d'une différence de près de 1 p. 100 de potasse entre deux analyses faites sur un même produit, sans que, pour cela, le fabricant puisse être responsable.

Dosage de l'azote au moyen de la chaux sodée (p. 33). Nous ne voyons pas indiqué l'emploi du tube en fer spécial de Houzeau pour la calcination de la matière en présence de la chaux sodée. Ce tube peut servir presque indéfiniment. Son remplissage est très facile.

Dosage de l'azote total. — Nous regrettons de ne pas trouver la description de la méthode Ruffle-Houzeau, qui est acceptée aux Etats-Unis d'Amérique et qui donne d'excellents résultats lorsqu'il s'agit de doser l'azote total dans un engrais, sans avoir besoin de connaître les trois états sous lesquels il se trouve.

Nous l'employons avec succès, et nous connaissons beaucoup de nos collègues qui la pratiquent également à leur entière satisfaction.

Dosage de l'azote nitrique. — Pourquoi ne pas faire mention de l'emploi si commode du sulfate de fer ammoniacal, dont la composition est constante et la conservation indéfinie, au lieu du

chlorure ferreux, qu'on doit préparer, pour ainsi dire, au fur et à mesure et qui ne se conserve pas?

Calcination du phosphate ammoniaco-magnésien. — Il est recommandé de calciner le phosphate ammoniaco-magnésien dans certaines conditions, pour l'obtenir facilement blanc, mais il faut toujours le porter ensuite au rouge vif ou mieux au rouge blanc, jusqu'à ce que tout le carbone ait disparu.

On rejette l'emploi de l'acide nitrique ; or on obtient rapidement le résultat voulu en utilisant l'acide nitrique fumant ; avec quelques précautions, on obtient rapidement le pyrophosphate de magnésie absolument blanc.

Nous avons indiqué récemment la substitution de l'acide sulfurique à l'acide nitrique, qui donne de suite un produit blanc, mais dont la composition est modifiée. On a ce qu'on pourrait appeler le sulfopyrophosphate de magnésie. Un équivalent de magnésie est transformé en sulfate de magnésie. On a, en équivalents, la formule PhO^5 MgO SO^3 MgO. Le coefficient 0,639 ou 0,64 pour trouver l'acide phosphorique devient 0,47, et 0,265 pour calculer la magnésie.

Page 69, il est dit que le pyrophosphate de magnésie contient, dans beaucoup de cas, un peu de chaux, et que, si la chaux entraînée est en proportion abondante, il faut en tenir compte. On dit ensuite que, si la quantité de chaux est faible, on n'en tient pas compte, et qu'il serait prudent de recommencer le dosage si elle devenait trop forte.

Nous avouons ne pas bien saisir ces observations car, pour savoir s'il y a peu ou beaucoup de chaux entraînée, il faut analyser le pyrophosphate obtenu, et, dans ce cas, il nous semble qu'il est préférable de faire une nouvelle précipitation du phosphate pour éliminer la chaux, quelle qu'en soit la quantité.

Nous regrettons également de ne pas voir indiquée la méthode générale au phosphomolybdate d'ammoniaque, soit par pesée, soit par titrage (Thilo, Pemberton, etc), qui donne d'excellents résultats pour toutes les proportions d'acide phosphorique à doser, et beaucoup plus sensible que la méthode au pyrophosphate de magnésie pour les dosages dans la terre et dans les engrais à faible teneur en acide phosphorique (fumiers, etc.).

On connaît parfaitement les conditions voulues pour obtenir une substance de composition définie sans acide molybdique. Depuis longtemps, par les travaux de Boussingault, de A. Carnot et par les nôtres, on a parfaitement indiqué le coefficient à employer et la formule vraie du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Méthodes adoptées en Belgique, en Hollande et dans le Grand-duché de Luxembourg

Beaucoup de ces méthodes ne diffèrent pas de celles employées en France ; cependant nous ferons quelques remarques :

Dans le rapport de la Commission française, il est dit (page 39) que le procédé Kjeldahl n'est pas applicable « aux cas où l'on se « trouve en présence de quantités appréciables de nitrates ».

D'après la Convention tenue à Goes en janvier 1899, au contraire, on peut, en Belgique, en Hollande et dans le Grand-duché de Luxembourg, appliquer la méthode Kjeldahl, modifiée par Jodlbauer, qui permet de doser l'azote sous ses trois formes.

Dosage de l'acide phosphorique dans les guanos, poudrettes, etc. — D'après la Commission officielle française, on peut calciner ces matières en présence de la chaux et avec certaines précautions pour détruire la matière organique avant le dosage de l'acide phosphorique total (page 61).

D'après la Convention belge, le dosage de l'acide phosphorique dans les matières incinérées *n'est plus admissible*, mais elles doivent être désagrégées par l'acide sulfurique pur suivant Kjeldahl (page 78).

Qui a raison ?

Dosage de l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. — En France, il est dit d'attendre douze heures pour que la précipitation soit complète ; en Belgique, on parle de deux heures seulement.

Il est vrai que, dans le rapport de la Commission française, il est dit que, si l'on veut accélérer la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, on le peut à l'aide d'une agitation à la main ou mécanique. Dans ce cas, la précipitation peut être considérée comme complète au bout d'une heure.

Entre ces manières d'opérer, il y a des différences très grandes pour la durée d'une opération.

Voici nos observations : d'abord, la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien est facilitée par le refroidissement de la liqueur, contrairement à ce qu'on pensait autrefois.

Ensuite, suivant la nature des matières étrangères, la précipitation se fait plus ou moins vite, malgré l'agitation mécanique.

Il n'y a donc pas moyen de fixer un délai précis ; avec un peu d'habitude, on ne s'y trompe pas. Généralement, lorsque la précipitation est complète, le dépôt cristallin se rassemble rapidement au fond du vase et le liquide surnageant est clair et limpide. Cette précipitation a bien souvent lieu, si l'agitation est suffi-

sante, en moins d'une demi-heure (surtout si la quantité de matière à précipiter est notable).

Au lieu de l'agitation en vase ouvert, nous nous servons le plus souvent de l'agitation en vase clos (ballon bouché). Même avec de petites proportions d'acide phosphorique ou de magnésie, on obtient très rapidement le précipité complet par ces secousses bien plus énergiques que la simple agitation mécanique en vases ouverts, vases dans lesquels le liquide finit souvent par être entraîné dans un mouvement circulaire qui produit peu ou pas d'effet utile. Il suffit d'essayer une fois avec les mêmes liquides pour s'assurer de la différence.

Pour le *dosage de la potasse*, la Convention belge indique l'emploi d'alcool à 85°, alors que la Commission française a indiqué l'alcool à 95°. Il y a entre les deux alcools une différence considérable.

En France, on indique de sécher le chloroplatinate à 95 degrés (page 29) ; pour la Belgique, etc., on doit chauffer à 125 degrés (page 80).

Nous voyons aussi l'apparition d'une méthode dite néerlandaise (page 81), qui semble beaucoup se rapprocher de la méthode française, mais qui emploie plus de produits et qui est plus compliquée.

En effet, on y emploie du chlorure de baryum en quantité telle qu'on doit saturer exactement l'acide sulfurique contenu ? (il faut alors doser cet acide, car il n'est pas facile de faire cette addition autrement), puis on ajoute de l'hydrate de baryte, etc. C'est vouloir compliquer une méthode presque à plaisir.

Pourquoi cette précipitation exacte de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, puisqu'on utilise l'hydrate de baryte ensuite ?

Nous trouvons que la méthode générale A (page 80) est difficile à exécuter sans le dosage de l'acide sulfurique contenu dans la matière, puisqu'on dit qu'il faut précipiter exactement l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Cela a une certaine importance pour l'exactitude de la méthode, puisqu'on ne précipite pas l'excès de chlorure de baryum, qui peut alors se retrouver avec le chloroplatinate de potasse.

Il nous semble qu'il serait préférable d'adopter, une fois pour toutes, la méthode à la baryte, pour précipiter toutes les impuretés gênantes, ce qui permet d'être assuré qu'on pèse un chloroplatinate de potasse exempt de substances étrangères, et cela est facile en opérant avec l'eau de baryte et le carbonate d'ammoniaque directement sans filtration. On a, il est vrai, des

manipulations plus longues, mais qui ne présentent pas de difficultés.

Enfin, nous verrions avec beaucoup de plaisir adopter la méthode si simple de ne rien précipiter au préalable et de toujours réduire le chloroplatinate de potasse au moyen du formiate de soude ou d'ammoniaque. N'est-ce pas rapide et facile d'évaporer directement un volume déterminé de la solution de la matière (exemple d'ammoniaque naturellement) en présence de chlorure de platine concentré, de recueillir le tout sur un filtre, d'enlever l'excès de platine, de traiter par l'eau bouillante et de réduire le chloroplatinate de potasse? Nous n'opérons plus autrement et l'expérience de plus de douze années nous permet d'affirmer que les résultats ne laissent rien à désirer, pas plus pour les terres que pour les engrais peu riches ou chargés en potasse, comme les salins de cannes. Des essais comparatifs nous ont démontré, que quelquefois, même avec le chloroplatinate de potasse, malgré toutes les précautions prises pour l'obtenir pur en traitant les liqueurs par de la baryte, etc., on peut encore avoir quelques impuretés représentant 0,5 à 2 pour 100 de potasse pour des produits riches (36 à 45 p. 100 de potasse). C'est précisément en faisant usage de ces méthodes rapides, tout en étant très exactes, tant pour la potasse que pour l'acide phosphorique, etc., que nous parvenons à analyser des cendres de végétaux, par exemple, en quelques heures, alors qu'en suivant les méthodes officielles, il faut de deux à quatre jours pour obtenir les résultats complets. Dans l'industrie, les analyses ont d'autant plus d'intérêt qu'elles sont terminées plus rapidement, ce qui permet d'en utiliser les données, pour ainsi dire au fur et à mesure de la fabrication. Nous sommes d'autant plus affirmatif à ce sujet que nous avons pu faire contrôler nos résultats en plusieurs circonstances.

Nous renouvellerons ici une remarque déjà faite par nous.

Pourquoi ne pas s'entendre sur le citrate d'ammoniaque à employer et le mode d'attaque des substances ?

Nous avons démontré qu'on peut parfaitement adopter le citrate Petermann, par exemple, et l'attaque directe au bain-marie bouillant durant une demi-heure, ce qui donne absolument le même résultat qu'en traitant à froid pendant 10 ou 15 heures, puis à chaud à 40 degrés pendant 1 heure, etc.

Lorsque les opérations sont bien conduites à froid et que le produit est suffisamment fin, on a les mêmes chiffres. S'il y a des différences, et c'est alors le procédé au bain-marie qui donne les résultats les plus élevés, c'est que l'attaque à froid et à 40 degrés n'a pas enlevé tout le phosphate soluble dans le citrate.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse du gaz acétylène brut. — MM. A. ROSSEL et A. LANDRISET (*Moniteur scientifique*, 1901, p. 569). — La pureté du gaz acétylène dépend, suivant les auteurs, de la qualité du carbure de calcium employé pour sa préparation et du mode de décomposition de ce carbure.

Les gaz qu'on peut rencontrer dans l'acétylène sont : l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le méthane, l'ammoniaque, les composés thioniques et notamment l'hydrogène sulfuré, et enfin l'hydrogène phosphoré.

Les auteurs emploient, pour l'analyse du gaz acétylène, la méthode de Hempel un peu modifiée. Ils obtiennent l'acétylène privé d'air au moyen d'un flacon de 5 à 6 litres de capacité, à deux tubulures, rempli d'eau saturée d'acétylène (cette saturation est obtenue en jetant successivement dans le flacon, par petits morceaux, 50 à 60 gr. de carbure). Une des tubulures du flacon est munie d'un tube à dégagement ; l'autre laisse passer un tube à entonnoir, allant jusqu'au fond du flacon. Après avoir fermé le tube à dégagement, on ajoute environ 20 gr. de carbure de calcium et le gaz qui se dégage refoule l'eau du flacon par le tube à entonnoir. L'acétylène ainsi obtenu sert à doser l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le méthane.

Pour cela, on met le flacon en communication avec un tube à chlorure de calcium et la burette de Hempel remplie de mercure pur ; le robinet supérieur, que les auteurs ont modifié, est à trois voies et permet de chasser, en versant de l'eau dans l'entonnoir du flacon, tout l'air contenu dans les tubes, jusqu'à la surface du mercure. On introduit ensuite dans la burette 100 cc. d'acétylène, et on note la pression et la température.

Le gaz mesuré est introduit dans la burette à absorption de Hempel, remplie d'acide sulfurique fumant (à 30 p. 100 de SO^3) ; on le laisse pendant 24 heures en contact avec l'acide ; l'acétylène est complètement absorbé et on mesure la totalité des gaz étrangers. On détermine ensuite l'oxygène par absorption au pyrogallate, l'hydrogène et le méthane par explosion ; l'azote reste comme résidu.

Les auteurs n'ont pas trouvé de méthane dans les gaz acétylène qu'ils ont analysés, ce qui indique l'absence de carbure d'aluminium. Les carbures employés donnent en moyenne 315 litres de gaz par kilogr.

Voici les moyennes des résultats obtenus :

Hydrogène . .	0,20 p. 100	0,30 p. 100	0,25 p. 100
Oxygène . . .	0,10 —	0,10 —	0,15 —
Azote	0,10 —	0,10 —	0,20 —

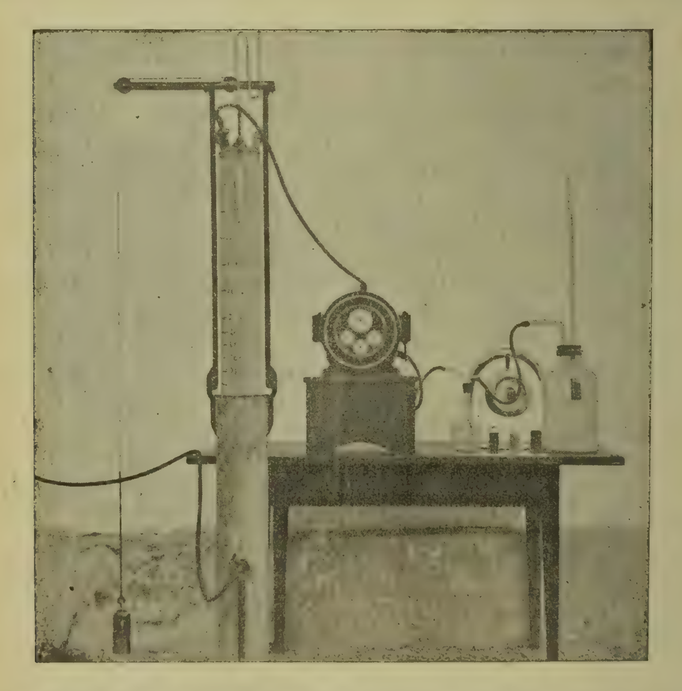
Ammoniaque. — Tous les carbures du commerce dégagent de l'ammoniaque quand on les traite par l'eau.

Les auteurs, en faisant arriver de l'eau sur différents carbures, ont constaté les quantités d'ammoniaque suivantes, par kilog. de carbure.

1 gr. 262	ou	1628 cc.	d'AzH^3
0 gr. 572	—	738	—
0 gr. 556	—	726	—
0 gr. 766	—	1005	—

Quand, au lieu de faire tomber l'eau sur le carbure, on fait tomber le carbure dans l'eau, l'ammoniaque est en presque totalité absorbée par l'eau du générateur.

Composés du soufre. — La quantité de soufre qu'on trouve dans l'acétylène varie aussi beaucoup, suivant que le gaz est obtenu par chute d'eau sur le carbure ou par la réaction contraire.



La chute d'eau sur le carbure provoque le dégagement d'une grande partie du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, tandis que, lorsque le carbure tombe dans l'eau, il se forme du sulfure de calcium, et le dégagement d'hydrogène sulfuré est nul.

Pour étudier ces diverses réactions, les auteurs ont construit l'appareil figuré ci-dessus, qui sert en même temps à déterminer le rendement du carbure.

Cet appareil se compose d'un flacon de dégagement de 10 litres, contenant 5 litres d'eau. Par l'un des deux trous du bouchon de caoutchouc passe une baguette de verre de 50 centimètres de longueur et, par l'autre, passe un tube à dégagement pour l'acétylène. La baguette de verre est munie, à sa partie inférieure, d'un crochet auquel on suspend un panier de zinc percé de trous, pouvant recevoir 25 gr. de carbure. Le tube de dégagement communique avec des flacons laveurs ou des flacons réactifs, reliés à un gazomètre d'une capacité de 10 litres et d'un diamètre de 10 centimètres. Ce gazomètre est gradué, ce qui permet de déterminer le rendement du carbure. Le compteur à gaz, qui est placé avant le gazomètre, peut être supprimé.

Lorsqu'on fait plonger entièrement dans l'eau le carbure et qu'on fait passer le gaz acétylène à travers une solution d'acétate de plomb, on ne constate la formation d'aucune trace de sulfure de plomb. Si, au contraire, on ne fait que mouiller une partie du carbure, il y a production de sulfure de plomb.

Les auteurs ont trouvé en moyenne 3 p. 1000 de soufre dans le carbure ; cette teneur a varié de 1,5 à 3,5 p. 1000.

Dans le gaz acétylène, ils ont trouvé la quantité de soufre suivante pour 100 litres de gaz :

Minimum	0 gr. 021
Maximum	0 gr. 111

ce qui représente seulement 2 p. 100 et 11 p. 100 de la quantité totale de soufre contenu dans le carbure.

Hydrogène phosphoré. — Le gaz acétylène brut contient toujours de l'hydrogène phosphoré. On constate sa présence à l'odeur du gaz ou en oxydant au moyen de l'hypochlorite de soude dilué, ce qui donne de l'acide phosphorique, qu'on caractérise par les réactions connues.

L'hydrogène phosphoré donne un précipité blanc *amorphe*, quand on fait barbotter l'acétylène qui en renferme dans le réactif Bergès (1).

Ce réactif peut être employé pour le contrôle de la pureté de l'acétylène ; cependant il est peu sûr, car il est facile de confondre ce précipité *amorphe* avec le précipité *cristallin* qui se forme toujours quand l'acétylène passe dans une solution de bichlorure de mercure acide et donne naissance à un sel double.

Le maximum de phosphore qu'on trouve dans les carbures de bonne qualité est de 0 gr. 525 par kilogr.

Dans le gaz acétylène brut, les auteurs ont trouvé en moyenne 0 gr. 088 de phosphore ou 55 cc. d'hydrogène phosphoré pour 100 litres d'acétylène.

X. R.

(1) Le réactif Bergès est une solution acide de sublimé, obtenue en mélangeant une solution de 10 gr. de sublimé dans 80 grammes d'eau avec 20 grammes d'HCl à 30 p. 100.

Dosage de l'aconitine dans les préparations d'aconit. — M. ECALLE (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 3 juillet 1901). — Pour doser l'aconitine dans les préparations d'aconit, M. Ecalle a essayé les diverses méthodes proposées, mais les résultats obtenus par lui ont varié dans des proportions considérables ; le seul procédé qui lui ait donné des chiffres exacts est celui qu'a proposé M. Bertrand pour le dosage des alcaloïdes (1) et qui consiste à précipiter l'alcaloïde au moyen de l'acide silico-tungstique. Lorsqu'on a obtenu le précipité de silico-tungstate d'alcaloïde, on le lave, on le dessèche et on le calcine ; on obtient, comme résidu, un mélange d'acide tungstique et d'acide silicique ($12\,TuO^3$, SiO^2) qui correspond à quatre molécules d'alcaloïde. Un simple calcul donne le coefficient par lequel on doit multiplier le poids du résidu de la calcination pour connaître le poids de l'alcaloïde combiné à l'acide silico-tungstique.

M. Ecalle a donc cherché le coefficient à appliquer pour l'aconitine ; en adoptant, pour cet alcaloïde, la formule de Freund ($C^{34}H^{74}AzO^{11} = 645$), il a obtenu, comme coefficient, 0,907. Or, il résulte des expériences qu'il a faites avec l'aconitine cristallisée dans AzO^3H étendu, que ce coefficient donne des chiffres trop élevés ; le coefficient donnant des résultats exacts est 0,793, et alors on doit admettre que l'acide silico-tungstique se combine à 3 molécules 1/2, et non à 4 molécules d'alcaloïde.

Pour enlever l'aconitine aux préparations d'aconit, on peut traiter la substance par la chaux, dessécher et épuiser par l'éther ; on peut encore traiter la préparation par un mélange d'ammoniaque et d'éther. Le procédé par la chaux donne des résultats très inexacts. M. Ecalle a essayé ce procédé sur plusieurs extraits d'aconit, et les chiffres trouvés ont donné des résultats qui différaient, dans des proportions considérables, de ceux obtenus au moyen de l'ammoniaque ; en opérant sur un extrait de chiendent additionné d'un poids connu d'aconitine cristallisée, il a obtenu un chiffre inférieur de 84 p. 100 au chiffre réel. Au contraire, avec ce même extrait de chiendent additionné d'aconitine, les chiffres accusés par le procédé à l'ammoniaque ont concordé avec les chiffres réels.

C'est donc le procédé à l'ammoniaque qu'a adopté M. Ecalle ; pour appliquer ce procédé à une teinture ou à une alcoolature d'aconit, il opère de la façon suivante : il prend 125 gr. de teinture ; il fait évaporer l'alcool ; après refroidissement, il ajoute à l'extrait obtenu 6 à 7 cc. d'AzO^3H à 1/10 ; il introduit le mélange dans une boule à décantation ; il ajoute 3 ou 4 cc. d'ammoniaque pure et 100 cc. d'éther de densité 0.720 à 15 degrés ; il agite et laisse reposer ; il recueille la liqueur éthérée ; il renouvelle l'épuisement de la liqueur primitive, jusqu'à ce que quelques

(1) Voyez *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 166.

gouttes de liqueur éthérée ne donnent plus la réaction des alcaloïdes avec le réactif de Mayer ; il réunit les liqueurs éthérées dans une autre boule à décantation ; il ajoute 7 cc. d'AzO^3H à 1/10 et 12 à 15 cc. d'eau distillée ; il agite ; il décante la solution acide ; il lave avec de l'eau distillée et renouvelle ce lavage jusqu'à disparition de la réaction acide ; il réunit les liquides, qu'il chauffe pour chasser l'éther dissous dans l'eau distillée ; après refroidissement, il ajoute 7 à 8 cc. d'une solution d'acide silico-tungstique à 5 p. 100, en présence d'un excès d'AzO^3H à 1/10 (environ 12 à 15 cc.) ; il chauffe à feu nu ; après refroidissement, le précipité est recueilli sur un filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquent plus de traces d'acidité ; il fait sécher le filtre, et il le calcine dans un creuset de porcelaine préalablement taré ; après refroidissement, le creuset est pesé ; l'augmentation de poids correspond au poids de l'acide tungstique et de l'acide silicique ; ce poids est multiplié par le coefficient 0,793.

Pour doser l'aconitine dans les extraits, M. Ecalle les dissout dans l'eau ; il acidifie la solution au moyen d'AzO^3H, et il continue comme ci-dessus.

M. Ecalle a dosé l'aconitine dans les préparations d'aconit du commerce, et il a constaté des écarts considérables : pour 1000 gr. d'alcoolature de feuilles, les chiffres ont varié de 0 gr. 29499 à 1 gr. 10544 ; pour l'alcoolature de racine, de 0 gr. 92146 à 1 gr. 66530 ; pour l'extrait de feuilles, de 0 gr. 33306 à 0 gr. 57096 ; pour l'extrait de racine, de 0 gr. 95160 à 3 gr. 90156.

En présence de tels écarts, on comprend la nécessité de doser l'aconitine dans les préparations d'aconit.

Dosage de l'acide urique. – M. DEMOULIÈRES (*Union pharmaceutique* du 15 août 1901). — Le procédé que propose M. Demoulières n'a rien d'original ; c'est un perfectionnement du procédé proposé par MM. Blarez et Tourrou (1), qui consiste à précipiter l'acide urique à l'état d'urate cuivreux, à décomposer celui-ci par l'acide sulfurique et à doser au moyen du permanganate de potasse l'acide urique mis en liberté. D'après M. Demoulières, la méthode de MM. Blarez et Tourrou présente l'inconvénient de donner un précipité d'urate cuivreux difficile à laver et à détacher des parois du filtre ; ces inconvénients n'existent plus avec les modifications qu'il a apportées à cette méthode.

Les solutions et réactifs dont il fait usage sont les suivants :

A. Solution saturée à froid de carbonate de soude pur.

B. Solution avec hyposulfite de soude cristallisé. 50 gr.
sel de Seignette . . . . 50 gr.
eau distillée q. s. pour . . . 1 litre

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1889*, p. 200.

C. Solution avec sulfate de cuivre pur . . . . . 20 gr.
acide sulfurique. . . . . . . 5 gouttes
eau distillée q. s. pour. . . . 1 litre

D. Bouillie de sulfate de baryte à 1/5, préparée en mêlant une solution bouillante contenant 21 gr. de chlorure de baryum pur avec une autre solution également bouillante contenant 10 gr. de de SO^4H^2, lavant le précipité à l'eau bouillante et délayant finalement avec q. s. d'eau distillée pour faire 100 cc.

E. Solution décinormale de permanganate de potasse (3 gr. 16 pour un litre d'eau distillée).

On prend, dans un verre à expérience, 30 cc. d'urine, qu'on additionne de 70 cc. d'eau distillée ; on ajoute 5 cc. de solution *A* (carbonate de soude), qui précipite les phosphates ; après agitation, on ajoute 5 cc. de bouillie de sulfate de baryte *D* ; on agite de nouveau, et on ajoute une mélange de 40 cc. de solution *B* avec 10 cc. de solution *C* ; après un repos de cinq minutes, on décante sur un filtre sans plis placé sur un entonnoir à succion, et l'on s'assure que le filtratum ne précipite plus par le mélange des solutions *B* et *C* ; on lave le précipité dans le verre avec de l'eau distillée et on décante à chaque lavage ; on jette le précipité lavé sur le filtre ; on lave de nouveau, en s'efforçant de réunir le précipité au fond du litre ; on place l'entonnoir sur un matras de 200 cc. ; on perce le filtre, et, avec une pissette, on entraîne le précipité dans le matras ; on délaie le précipité avec 150 cc. d'eau ; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 à 50 p. 100, et on agite ; après un repos de cinq minutes, on verse goutte à goutte dans le matras la solution décinormale de permanganate de potasse *E*, et on s'arrête lors de l'apparition d'une teinte rose persistante.

Le nombre de cc. de permanganate employés, multiplié par 0.0074, indique la quantité d'acide urique contenu dans les 30 cc. d'urine qu'on a employés. Il est facile de faire le calcul pour un litre.

Si le volume de l'urine émise dépasse 1500 cc. pour vingt-quatre heures, on en prend 50 cc. au lieu de 30, et l'on additionne de 50 cc. d'eau ; on continue ensuite l'opération comme ci-dessus.

Les résultats que donne le procédé de M. Demoulières sont, comme ceux qu'on obtient avec la méthode de M. Denigès, un peu forts, lorsque l'urine renferme des proportions notables de bases sarciniques ou xanthiques.

Analyse de calculs pancréatiques. — M. LEGRAND (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 5 juin 1901). — Les calculs analysés par M. Legrand avaient été recueillis à l'autopsie d'un malade ayant succombé à un diabète maigre dont il était atteint depuis dix-huit mois. Le

pancréas était piqueté de ces calculs, qui pesaient en moyenne 0 gr. 016; le plus gros pesait 0 gr. 181. Leur densité était égale à 1,35.

Voici leur composition :

Eau	1,961
Chlorures	1,765
Phosphates solubles	2,451
Carbonate de chaux	93,137
Matière organique et perte . .	0,686
	100,000

Ces calculs se dissolvaient dans l'acide nitrique, qui laissait la matière organique colorée en jaune ; cette matière organique était si peu abondante que M. Legrand n'en a pu caractériser la nature : elle ne renfermait pas de tyrosine et elle dégageait, en brûlant, une odeur de corne brûlée.

Les résultats des rares analyses de calculs pancréatiques publiés par Henry et par Golding Bird ne concordent pas avec ceux de M. Legrand :

	Henry	Golding Bird
Carbonate de chaux . . .	16	3
Phosphate de chaux . . .	66	80
Matières organiques . . .	16	7

Acide borique pour assurer la stabilité de l'eau oxygénée. — MM. RENAULT et LÉPINOIS (*Le Scalpel* du 11 août 1901. d'après les *Archives internationales de laryngologie*).

On sait que l'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes ne conserve sa stabilité que grâce à l'addition d'un acide quelconque ; on emploie indifféremment, à cet effet, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide fluosilicique, etc. L'eau oxygénée, ainsi acidifiée, est tellement acide qu'il est difficile de l'employer pour beaucoup d'usages médicaux. MM. Renault et Lépinois remédient à cet inconvénient en remplaçant les acides ci-dessus énumérés par l'acide borique. Voici, d'ailleurs, comment ils procèdent : ils prennent une eau oxygénée du commerce et ils s'assurent de son titre au moyen du permanganate de potasse ; après l'avoir additionnée de quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine, ils la neutralisent en ajoutant peu à peu de petits fragments de soude caustique pure, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur légèrement rosée ; ils ajoutent alors immédiatement, à froid, 30 gr. d'acide borique pour 1.000 gr. d'eau oxygénée.

La réaction de l'eau ainsi obtenue est nettement acide, mais on peut l'employer sans inconvénients ; d'après les expériences de MM. Renault et Lépinois, cette eau conserve sa stabilité et son titre pendant une quinzaine de jours.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du tungstène. — M. OLIVER P. FRITCHLE (*Engineer. and mining Journ.*, 1901, p. 720). — On pèse, dans un creuset ou une capsule de platine de 25 cc. environ de capacité, 0 gr. 5 du minerai finement pulvérisé. On ajoute des quantités égales d'HCl et d'acide fluorhydrique, et on laisse digérer doucement pendant environ une heure, jusqu'à ce que le minerai soit complètement dissous, en ajoutant, de temps en temps, un peu du mélange d'acides.

On évapore à moitié du volume primitif, pour chasser le fluorure de silicium et l'excès d'acide fluorhydrique. On couvre la capsule, pour prévenir toute perte par projection.

Le mélange des deux acides dissout entièrement la plupart des minerais, excepté ceux contenant de l'oxyde d'étain ; dans ce cas, on filtre.

La solution étant placée dans un vase d'Erlenmeyer, on ajoute 90 cc. d'HCl et 8 cc. d'AzO^3H et on fait bouillir jusqu'à concentration à 10 cc., pour chasser tout le fluor. Le fluorure de tungstène est converti en chlorure et AzO^3H précipite cet élément sous forme d'acide tungstique. On dilue à 50 cc. avec de l'eau distillée chaude et on fait bouillir lentement pendant environ une demi-heure, jusqu'à ce que le tungstène soit entièrement précipité.

La solution surnageante doit être absolument limpide. On filtre à travers un creuset de Gooch, sur de l'amiante ; on lave avec de l'eau chaude ; on sèche et on calcine au rouge blanc pendant cinq minutes ; on laisse refroidir et on pèse. P. T.

Dosage de la potasse. — M. O. SCHUMM (*Zeits. für analyt. Chemie*, 1901, p. 385). — D'après l'auteur, la méthode recommandée par Classen pour le dosage du potassium convient très bien pour le dosage de petites quantités de ce métal. Elle consiste à électrolyser la solution de chloroplatinate de potassium et à peser la platine obtenu. Classen recommande de chauffer la solution vers 60 à 65 degrés et d'électrolyser avec un courant de 0,05 d'ampère par décimètre carré et de 1 volt 2. Le platine déposé est très dense et ne peut être distingué du platine martelé. Si l'on se propose de déposer environ 0 gr. 4 de platine, la solution doit être additionnée de 2 p. 100 de SO^4H^2 au 1/5, chauffée, puis électrolysée avec une densité de courant de 0 01 à 0,03 ampère. La précipitation est complète après 5 heures. L'auteur a vérifié soigneusement cette méthode avec du chlorure de potassium pur, et les résultats obtenus ont été excellents.

J. W.

Recherche et dosage de petites quantités de manganèse. — M. MARSHALL (*Chemical News*, 1901, p. 76). — Le procédé le plus sensible pour la recherche du manganèse consiste à le transformer en permanganate reconnaissable à sa coloration caractéristique. Cette transformation se fait par la méthode proposée par Walter Crum, qui est basée sur l'action de l'oxyde puce de plomb en présence d'AzO^3H étendu. L'emploi d'un oxydant coloré lui-même et, de plus, insoluble n'est pas toujours possible ; aussi, l'auteur recommande-t-il la méthode suivante, qui lui a donné de bons résultats.

Lorsqu'on chauffe une solution contenant un sel de manganèse avec un persulfate, le manganèse est précipité à l'état de peroxyde, et le liquide prend, au bout de quelque temps, une légère coloration rose, mais cette réaction n'est pas toujours régulière. L'auteur a constaté que la présence d'une trace d'un sel d'argent augmente considérablement le pouvoir oxydant du persulfate. Une solution de persulfate d'ammonium, à laquelle on ajoute une petite quantité de nitrate d'argent, paraît donner lieu à la décomdosition indiquée par l'équation suivante :

$$4[(AzH^4)^2S^2O^8] + 3H^2O = 7AzH^4HSO^4 + H^2SO^4 + AzHO^3$$

cette décomposition dépendant de la formation et de la décomposition d'un peroxyde d'argent, lequel est probablement produit par l'action de l'eau sur le persulfate d'argent

$$Ag^2S^2O^8 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + Ag^2O^2$$

Cette méthode d'oxydation permet la transformation facile d'un sel de manganèse en permanganate, et on peut ainsi déceler de petites quantités de ce métal. Pour cela, on chauffe légèrement la solution avec du persulfate en présence d'AzO^3H et de SO^4H^2, après addition de quelques gouttes d'une solution étendue de nitrate d'argent. Avec des traces de manganèse, on n'obtient aucune précipitation à l'état de bioxyde ; la solution reste limpide, mais prend rapidement la coloration rose caractéristique du permanganate, et cette réaction est extrêmement sensible ; l'auteur a pu retrouver, dans 1 cc. de solution, 1 milligr. de manganèse.

Les conditions à observer sont : 1° n'employer qu'une petite quantité d'argent ; avec une quantité trop considérable, il se séparerait un précipité de peroxyde d'argent ; 2° la solution ne doit pas être portée à l'ébullition, mais simplement laissée pendant quelques instants à une température modérée ; 3° il ne faut pas opérer en présence de SO^4H^2 ou d'AzO^3H trop concentré, car, en liqueur trop acide, la réaction n'a pas lieu ; 4° il faut peu de persulfate pour produire la coloration ; on peut employer indifféremment le sel de potassium ou d'ammonium ; cependant.

comme le premier est plus facile à purifier, on devra le préférer.

Cette méthode permet également d'apprécier la quantité de manganèse contenue, en comparant la coloration avec une solution type dont on connaît la teneur en manganèse.

H. C.

Dosage des cyanates en présence des cyanures. — M. ERNSL. VICTOR. (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 462). — M. J. W. Mellor a publié récemment (1) une méthode pour la séparation des cyanates et des cyanures. L'auteur en indique une autre, qui est moins compliquée et qui donne de bons résultats. Cette méthode est basée sur la solubilité du cyanate d'argent dans AzO^3H étendu.

On prépare une solution à 10 p. 100 environ du mélange de sels et on verse, dans 2 fioles de 100 cc., 10 cc. de cette solution, puis un excès d'une solution déci-normale de nitrate d'argent. L'une des fioles est remplie jusqu'au trait et on filtre. Dans une partie aliquote du liquide filtré, on détermine l'excès d'argent par la méthode de Volhard. On ajoute, dans l'autre fiole, 10 cc. environ d'AzO^3H étendu ; on complète jusqu'au trait et on dose l'excès d'argent dans une partie aliquote du liquide filtré. On déduit facilement la teneur en cyanate de l'excès d'argent trouvé dans le deuxième cas.

J. W.

Dosage de l'alcali libre dans les savons. — M. E. DIVINE (*Journ. of. amer. chem. Society*, 1900, p. 693). — *Alcali libre total.* — 2 gr. de l'échantillon sont portés à l'ébullition pendant une demi-heure ou une heure avec 50 cc. d'alcool et un excès d'une solution alcoolique titrée d'acide stéarique exactement mesurée. L'excès d'acide est ensuite déterminé par titrage avec une solution de soude caustique, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. La proportion d'acide stéarique absorbée est équivalente à la proportion d'alcali libre total.

Alcali caustique. — 2 gr. de l'échantillon sont dissous dans 50 cc. d'alcool ; on ajoute un léger excès de chlorure de baryum ; on chauffe le mélange pendant quelques minutes ; on titre ensuite avec une solution d'acide stéarique, en employant la phénolphtaléine comme indicateur ; le titrage doit se faire en agitant continuellement. La proportion d'acide employé est directement équivalente à l'alcali caustique.

H. C.

Réaction de Lloyd pour la morphine. — J.-H. MAYER (*American Journal of pharmacy*, 1901, p. 353). — Cette réaction, qui consiste à mélanger parties égales de morphine et d'hydras-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 107.

tine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, donne, au bout de cinq minutes, une coloration violet-bleu. Elle peut s'étendre à d'autres alcaloïdes ; si l'on mélange 1 partie d'hydrastine à 8 parties d'un des alcaloïdes suivants, et si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on obtient, après cinq minutes d'agitation, les colorations ci-après :

Aconitine.	brun.
Atropine	rose.
Berbérine	brun-verdâtre.
Brucine	brun clair.
Caféine	blanc sale.
Cinchonine	jaune sale.
Cinchonidine	blanc sale.
Cocaïne	pas de coloration.
Codéine	rose.
Digitaline.	acajou.
Héroïne	violet-pourpre.
Homatropine	jaune pâle.
Hyoscyamine	blanc sale.
Morphine.	violet-bleu.
Pilocarpine	brun-clair.
Quinidine.	vert-clair.
Quinine	jaune-verdâtre.
Spartéine.	jaune-verdâtre.
Strychnine	blanc sale.
Vérarine	rouge-pourpre.

A. D.

Recherche de l'huile de sésame. — M. F. RANWEZ (*Ann. de pharm. de Louvain*, 1901, p. 289). — L'auteur rappelle la cause d'erreur relative à la coloration rouge obtenue par contact prolongé du furfurol et de HCl, signalée par Soltsien (1), coloration qui se produit en l'absence d'huile de sésame.

Les huiles et graisses colorées au curcuma donnent une coloration par HCl. Cette coloration disparaît par dilution.

L'auteur rappelle le procédé de Soltsien, consistant à remplacer le furfurol par le chlorure stanneux. La coloration violette obtenue est sensible, d'après Dieterich, pour une huile contenant 5 p. 100 de sésame, douteuse pour une huile à 2 p. 100.

L'auteur s'est proposé de vérifier la limite d'exactitude de ce procédé.

Il a, d'abord, vérifié si HCl colore le furfurol, puis il a répété ses essais sur des mélanges d'huile et d'HCl furfurolé. Ses premiers essais portent sur quatre tubes contenant 10 cc. d'HCl, aux-

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 195.

quels il ajoute 10,5 et 2 gouttes de solution de furfurol à 2 p. 100, le dernier tube servant de témoin.

Le liquide du premier tube se colore en jaune après 24 heures ; au bout de 4 jours, il a pris une teinte jaune brunâtre.

Le second tube, après 24 heures, est beaucoup plus pâle que le premier ; au bout de 4 jours, le liquide a pris une teinte jaunâtre.

La teinte du troisième tube, après 4 jours, est jaune pâle sous une épaisseur de 5 centimètres.

Incontestablement, le mélange se colore, mais il faut des teneurs assez élevées en furfurol.

Pour les seconds essais, l'auteur prend 10 cc. d'HCl concentré, 2 gouttes de solution alcoolique de furfurol à 2 p. 100, 10 cc. d'huile et il agite vivement. Il se sert d'huile d'olive contenant 1/10, 1/100, 1/500, 1/1,000, 1/10.000 d'huile de sésame, le dernier tube contenant de l'huile d'olive pure.

Après 3 heures de contact, les deux premiers tubes étaient manifestement rouges ; pour le troisième tube, il y avait une coloration rouge s'observant bien par comparaison avec l'huile pure ; pour les deux derniers, la différence était insensible. Après 24 heures, le rouge vif s'atténue pour passer à une teinte brunâtre ; les 3 derniers essais prennent une teinte brunâtre ; après 4 jours, la teinte rouge a encore diminué ; la teinte se fonce en brunissant ; la coloration des 3 derniers est devenue brun clair et tend à virer au rouge. Une différence de coloration s'observe toujours entre le troisième tube et les suivants. Plus tard, les teintes tendent à s'uniformiser, les 3 derniers tubes prenant une teinte rougeâtre.

Nous voyons donc qu'après quelques heures, c'est-à-dire au moment où la réaction de Villavecchia et Fabris est caractéristique, HCl furfurolé n'a pas eu le temps de prendre de coloration, même en employant 5 fois plus de furfurol. Après 24 heures, HCl n'a pris de teinte que s'il contient 5 fois plus de furfurol que dans l'essai ; mais la coloration est toujours plus faible que pour l'huile pure.

L'auteur a voulu déterminer la part de coloration revenant au furfurol et à HCl. D'une part, il mélange 10 cc. d'huile et 10 cc. d'HCl et répète les mêmes essais, en ajoutant deux gouttes de furfurol. Le premier échantillon prend une teinte jaune tirant sur le vert, le second une coloration jaune tirant sur le brun. Cela autorise l'auteur à supposer que la teinte obtenue dans le premier essai dépend de la chlorophylle que l'huile d'olive contient toujours.

L'auteur répète ses expériences sur le beurre et l'huile d'amandes douces. Avec le beurre, il n'obtient rien ; avec l'huile d'amandes douces, les changements sont très faibles ; après 3 jours, l'essai sans furfurol est teinté de jaune clair ; avec le furfurol, l'essai est jaune brunâtre très pâle. Le choix de l'huile

d'olive était donc malheureux, puisqu'il pouvait donner lieu à des hésitations.

L'auteur conclut donc à la netteté de la réaction après quelques heures de contact, la teinte ne pouvant être influencée ni par l'action d'HCl sur le furfurol, ni, dans les beurres, par une action même prolongée de la matière grasse sur HCl. L. L.

Propriétés de la vaseline naturelle. — M. HOEHNEL (*Pharmaceutische Post*, 1901, p. 281). — La vaseline naturelle est celle qui est retirée directement du pétrole ; elle est préférable à celle qu'on obtient en mêlant de la paraffine avec de l'huile de pétrole, attendu que cette dernière n'est jamais aussi onctueuse, ni aussi homogène que la première.

Plusieurs caractères permettent de reconnaître la vaseline naturelle : le point de fusion est compris entre 37 et 50 degrés ; l'odeur doit être nulle et ne pas rappeler celle du pétrole ; la vaseline blanche, chauffée au bain-marie avec volume égal de solution de permanganate au millième, ne doit pas décolorer cette solution en moins de quinze minutes, la jaune en moins de dix minutes.

On peut déterminer à 60 et à 75 degrés la viscosité par le procédé Engler ; le rapport entre les deux chiffres trouvés constitue l'indice de viscosité, qui est généralement compris entre 1.40 et 1.60 ; un chiffre inférieur indiquerait une falsification par une solution de paraffine dans la vaseline liquide.

Pour les bonnes vaselines, la proportion de carbures distillant avant 200 degrés ne doit pas dépasser 2 à 8 p. 100 ; elle ne doit pas noircir chauffée au bain-marie avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, car un brunissement indiquerait la présence de produits sulfurés. L'indice d'iode est variable (de 7 à 12) ; l'indice de réfraction, pris à 55 degrés, est compris entre 1,459 et 1,478. Si l'indice de saponification n'est pas nul, il y a addition d'un corps gras végétal ou animal.

Nouvelle falsification du chocolat. — M. G. POSSETTO (*Giornale di farmacia di Torino*, 1901, p. 193). — On emploie, pour colorer le chocolat additionné de fécule, une matière colorante rouge brune en solution huileuse. Ce liquide, vendu sous le nom de *cacaolol*, se retrouve dans le traitement du chocolat par l'éther ou le chloroforme en vue de l'extraction de la matière grasse. Le dissolvant, au lieu de passer incolore ou légèrement jaune-verdâtre, est brun-rouge et laisse à l'évaporation un résidu de même couleur. Saponifié par la potasse alcoolique au bain-marie, le corps gras coloré cède à l'éther sa matière colorante. Le colorant, traité par l'acide sulfurique, donne une teinte bleu-d'azur caractéristique, qui passe au violet, puis au rose par addition d'eau La laine prend très bien la couleur en

solution alcaline et l'abandonne à l'eau acidulée. Ces caractères sont bien distincts de ceux du rouge de cacao naturel. A. D.

Composition du lait de vache aux diverses périodes de la traite. — M. P. HARDY (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, 1901, p. 228). — L'auteur a fait opérer la traite fractionnée sur 3 vaches ; sur les deux premières, il a pris un échantillon de chaque litre ; sur la 3e, un échantillon de chaque demi-litre, en ayant soin de traire les quatre mamelles.

Les résultats qu'il obtient confirment ceux de M. Girard ; les écarts trouvés sont cependant moins grands que ceux admis jusqu'à présent.

La matière grasse augmente régulièrement du commencement à la fin de la traite. Cependant, à part les premières et les dernières portions, le reste présente une composition sensiblement constante.

Le sérum reste de composition sensiblement constante.

L. L.

Dosage de la cocaïne. — MM. W. GARSED ET J. N. COLLIE (*Pharmaceutical Journal*, 1901, p. 553). — Lorsqu'une solution d'un sel de cocaïne contenant environ 1 p. 100 de base est additionnée d'un excès de solution décinormale d'iode, on obtient un précipité d'iodure de diiodococaïne $C^{17}H^{21}AzO^4HI.I^2$.

Ce précipité cristallin est très stable, peut être recueilli et pesé, ou bien l'excès d'iode peut donner la teneur en cocaïne. Tous les sels de cocaïne peuvent servir. La benzoylecgonine et l'ecgonine troublent la réaction, mais ces deux bases peuvent être séparées par l'éther ou l'éther de pétrole, dans lesquels elles sont insolubles, tandis que la cocaïne est soluble. Les auteurs n'ont pas étudié l'action de la cinnamylcocaïne, de l'isopropylcocaïne et des autres corps qu'on peut rencontrer en même temps dans les feuilles de coca. A. D.

Essai de la cocaïne. — M. G. L. SCHAFER (*Chemist and Drugist.*, 54, p. 591). — Le procédé est basé sur la remarque faite par l'auteur que le chromate de cacaïne est infiniment plus soluble dans l'eau pure ou l'eau acidulée que les alcaloïdes voisins.

Pour faire l'essai, on fait dissoudre 0 gr. 05 de chlorhydrate de cocaïne dans 20 cc. d'eau additionnée de 5 cc. d'une solution d'acide chromique à 3 p. 100 ; on ajoute à la liqueur 5 cc. d'HCl à 10 p. 100 ; on maintient la température du mélange à 15 degrés. Si la cocaïne est pure le liquide reste clair.

Dans le cas où il y a de très petites quantités d'alcaloïdes étrangers, il se manifeste un trouble qui survient soit instantanément, soit au bout de quelques minutes.

Essai des feuilles de coca. — M. W. R. LAMAR (*American Journal of pharmacy*, 1901, p. 125). — Le procédé appliqué pour le dosage des alcaloïdes est celui de Squibb modifié. Le carbonate de soude employé pour mettre les alcaloïdes en liberté est remplacé par l'ammoniaque diluée à 2 p. 100 d'AzH^3. Les feuilles de coca essayées par ce procédé doivent contenir au moins 0,7 p. 100 d'alcaloïdes totaux. A. D.

Essai du coton hydrophile. — M. F.-B. KILMEL (*British and colonial Druggist*, 1900, p. 40). — 1° Epuiser par l'eau distillée. L'eau de lavage doit être limpide, neutre, et ne laisser aucun résidu à l'évaporation. L'épuisement par l'alcool, l'éther, la benzine ou le chloroforme doit aussi donner des liquides ne laissant aucun résidu après évaporation.

2° 5 gr. de coton sont mis en contact avec de l'eau distillée pendant quelques heures à froid ou pendant quelques minutes à l'ébullition. Le liquide obtenu est évaporé à moitié ou au quart de son volume et traité par l'azotate d'argent, par SO^4H^2, par le carbonate d'ammoniaque et par le chlorure de baryum; ces divers réactifs ne doivent donner ni précipité ni trouble. L'eau de lavage, traitée par l'iodure de potassium, l'acide acétique et le chloroforme, ne doit pas donner la réaction rose de l'iode libre.

Le chlorure mercurique ou l'acide acétique concentré donnent un précipité blanc si le liquide renferme du savon. A. D.

Réduction par les bactéries des sulfates contenus dans les eaux. — M. R. H. SALTET (*Centralbl. f. Bakteriol.*, 1900, p. 648 et 695). — Il n'existe pas, jusqu'à présent, de nombreux travaux sur ce sujet. On sait, il est vrai, depuis longtemps, que, sous l'influence de la chaleur solaire, les sulfates contenus dans les eaux éprouvent une réduction qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré. En 1827, Mulder, après avoir constaté ce phénomène dans un grand nombre d'eaux croupies, l'attribua à une réduction produite par le méthane qui prend naissance dans les eaux chargées en matières organiques. Plus récemment, Beijerinck (*Centralbl. f. Bakteriol.*, II. 1898, I. p. 7) a publié, sur le même sujet, des travaux dans lesquels il attribue la formation de l'hydrogène sulfuré à l'action biologique d'un ferment qu'il a pu isoler, qui se compose de bactéries aérobies (spirilles) et qu'il a nommé *Spirillum desulfuricans*. L'auteur met en doute la propriété de cette bactérie de pouvoir transformer les sulfates en sulfites.

L'auteur a fait des essais desquels il conclut que la production d'hydrogène sulfuré dans les eaux croupies renfermant des sulfates est due à l'action combinée de deux bactéries d'espèce diffé-

rente, dont l'une transforme les sulfates en sulfites, hyposulfites, etc. et l'autre les sulfites et hyposulfites en hydrogène sulfuré.

M. W. Beijerinck (*Centralbl. f. Bacteriol.*, II. 1900, t. 844) s'élève contre les conclusions de M. Saltet. Il a repris les essais précédents, mais il soutient qu'il s'agit d'un *bacterium coli* très répandu dans les infusions végétales. Tous les essais entrepris par lui à l'effet de déterminer la réduction des sulfates en sulfites sont restés sans résultat ; il en déduit que les conclusions de Saltet ne sont pas fondées et il soutient que le *spirillum desulfuricans* est la seule bactérie connue qui ait la propriété de réduire les sulfates.

J. W.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de l'alcool et des levures, par G. Dejonghe, professeur à l'Institut industriel du Nord, tome II. — Un vol. de 576 pages (Le Bigot frères, 68, rue Nationale, à Lille). — Nous avons rendu compte, dans ce Recueil, du premier volume publié en 1899. Dans ce premier volume, l'auteur s'occupait de toute la partie de la fabrication ayant pour résultat l'obtention du moût. Dans le second volume, il étudie les opérations subséquentes : fermentation et distillation.

L'auteur, qui a un peu retardé la publication de ce second volume dans le but de le faire bénéficier des nombreux documents apportés par l'Exposition universelle, a écrit un traité réellement complet et rempli de documents précieux pour les chimistes appelés à s'occuper des industries de fermentation.

Le volume que nous signalons est divisé en trois parties :

Le livre IV traite de la fermentation ; l'auteur y étudie, d'abord, la fermentation alcoolique et les fermentations secondaires ou parasitaires ; puis il s'occupe de la fermentation des diverses sortes de moûts industriels.

Le livre V est consacré à la fabrication de la levure pressée.

Le livre VI traite de la distillation et de la rectification des alcools. L'auteur y étudie d'une manière très soignée les divers systèmes de distillation imaginés pour obtenir l'épuration des alcools.

Le travail de M. Dejonghe est d'autant plus intéressant à signaler qu'il faisait défaut dans notre littérature scientifique, et nous félicitons vivement l'auteur de l'avoir mené à bonne fin.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

La loi sur les falsifications. — Nos lecteurs savent que le gouvernement a résolu de codifier et de réunir en une seule et même loi les diverses loisqui sont actuellement en vigueur et qui

ont été votées dans le but de réprimer les fraudes et les falsifications auxquelles peut donner lieu le commerce de certaines marchandises. Le gouvernement a déposé sur le bureau du Sénat, le 6 avril 1898, une proposition de loi qui a été votée par cette Assemblée dans ses séances des 24 janvier et 2 février 1899, après avoir subi plusieurs modifications.

La loi a été ensuite renvoyée à l'examen de la Chambre des députés. M. Trannoy, rapporteur, avait d'abord proposé, au nom de la Commission de l'agriculture, d'adopter telle quelle la loi votée par le Sénat, mais des amendements se sont produits, et le rapporteur a déposé récemment un deuxième rapport supplémentaire.

Bien que nous soyons à peu près convaincu que cette loi ne puisse aboutir avant la fin de la législature actuelle, nous pensons être agréable à nos lecteurs en reproduisant ci-dessous le texte du projet définitivement adopté par la Commission de l'agriculture.

Comme le projet diffère, sur quelques points, de celui du Sénat, nous indiquerons, à la suite de chaque article modifié, les changements qui y ont été apportés.

Article premier. — Quiconque aura trompé sciemment ou tenté de tromper l'acheteur :

Soit sur la nature, les qualités substantielles, la composition ou la teneur en principes utiles de toutes marchandises ;

Soit sur leur espèce ou leur origine, lorsque, d'après la convention ou les usages, la désignation de l'espèce ou de l'origine, faussement attribuées aux marchandises, devra être considérée comme la cause principale de la vente ;

Soit sur la quantité des choses livrées ou sur leur identité, par la livraison d'une marchandise autre que la chose déterminée qui a fait l'objet du contrat ;

Sera puni de l'emprisonnement pendant trois mois au moins, un an au plus, et d'une amende de 100 francs au moins, de 5.000 francs au plus, ou de l'une de ces deux peines seulement.

Cet article diffère de celui du Sénat par l'addition du mot *sciemment*, qui n'était d'ailleurs guère utile, attendu qu'en matière de délit, l'excuse de bonne foi est toujours admise.

Art. 2. — L'emprisonnement pourra être porté à deux ans, si le délit ou la tentative du délit prévu par l'article précédent a été commis :

Soit à l'aide de poids, mesures et autres instruments faux ou inexacts, employés en connaissance de cause ;

Soit à l'aide de manœuvres ou procédés tendant à fausser les opérations de l'analyse ou du dosage, du pesage ou du mesurage, ou bien à modifier frauduleusement la composition, le poids ou le volume des marchandises, même avant ces opérations ;

Soit enfin à l'aide d'indications frauduleuses tendant à faire croire à une opération antérieure et exacte.

Art. 3. — Seront punis des peines portées par l'article premier de la présente loi :

1° Ceux qui falsifieront des denrées servant à l'alimentation de l'homme et des animaux, des substances médicamenteuses, des boissons ou des produits agricoles ou naturels destinés à être vendus ;

2° Ceux qui exposeront, mettront en vente ou vendront des denrées servant à l'alimentation de l'homme et des animaux, des substances médicamenteuses, des boissons et des produits agricoles ou naturels qu'ils sauront être falsifiés ou corrompus ;

3° Ceux qui fabriqueront, exposeront, mettront en vente ou vendront des liqueurs, apéritifs et vins aromatisés obtenus soit par macération de matières aromatiques dans de l'alcool ou une eau-de-vie, soit par distillation de plantes aromatiques macérées dans l'alcool, soit enfin par addition, à un liquide alcoolique, d'essences, d'extraits, de teintures ou d'alcoolatures, quand le gouvernement, après avis de l'Académie de médecine, en aura interdit, par décret, la fabrication, la détention ou la vente.

Pourront être réputés avoir connu la falsification de la marchandise ceux qui ne fourniront pas les renseignements nécessaires de nature à permettre la poursuite du vendeur ou de l'expéditeur.

Si la substance falsifiée ou corrompue est nuisible à la santé de l'homme et des animaux, l'emprisonnement devra être appliqué. Il sera de trois mois à deux ans et l'amende de 500 francs à 10.000 fr.

Ces peines seront applicables même au cas où la falsification nuisible serait connue de l'acheteur ou du consommateur.

Le paragraphe précédé du chiffre 3°, c'est-à-dire celui qui vise les liqueurs et les apéritifs fabriqués avec plantes aromatiques ou avec des essences, a été ajouté par la Commission de la Chambre des députés.

Art. 4. — Seront punis d'une amende de 50 à 3.000 francs et d'un emprisonnement de six jours au moins et de trois mois au plus, ou de l'une de ces deux peines seulement :

Ceux qui, sans motifs légitimes, seront trouvés détenteurs. dans leurs magasins, boutiques, ateliers ou maisons de commerce, ainsi que dans les entrepôts, abattoirs ou leurs dépendances et dans les gares ou dans les halles, foires et marchés,

Soit de poids ou de mesures faux ou d'autres appareils inexacts servant au pesage ou au mesurage des marchandises ;

Soit de denrées servant à l'alimentation de l'homme et des animaux, de substances médicamenteuses, de boissons, de produits agricoles ou naturels qu'ils savaient être falsifiés ou corrompus.

Si la substance falsifiée ou corrompue est nuisible à la santé de l'homme ou des animaux, l'emprisonnement devra être appliqué. Il sera de trois mois à un an et l'amende de 100 à 5.000 fr.

Art. 5. — Sera considéré comme étant en état de récidive légale quiconque, ayant été condamné par application de la présente loi, ou par application des lois sur la fraude dans la vente :

1° Des engrais (loi du 4 février 1888) ;

2° Des vins (lois des 14 août 1889, 11 juillet 1891, 24 juillet 1894, 6 avril 1897) ;

3° Des sérums thérapeutiques (loi du 25 avril 1895) ;

4° Des beurres (loi du 16 avril 1897) ;

Aura, dans les cinq ans qui suivront la date à laquelle cette condamnation sera devenue définitive, commis un nouveau délit tombant sous l'application de la présente loi.

Au cas de récidive, les peines d'emprisonnement et d'affichage devront être appliquées.

Art. 6. — Les objets dont la vente, l'usage ou la détention constituent le délit, s'ils appartiennent encore au vendeur ou détenteur, seront confisqués ; les poids et autres instruments de pesage, mesurage ou dosage, faux ou inexacts, devront être aussi confisqués et, de plus, seront brisés.

Si les objets confisqués sont propres à un usage alimentaire ou médical, le Tribunal pourra les mettre à la disposition de l'Administration, pour être attribués aux établissements d'assistance publique.

S'ils sont impropres à cet usage ou nuisibles, les objets seront détruits ou répandus aux frais du condamné.

Le Tribunal pourra ordonner que la destruction ou l'effusion aura lieu devant l'établissement ou le domicile du condamné.

Art. 7. — Le Tribunal pourra ordonner, dans tous les cas, que le jugement de condamnation soit publié intégralement ou par extrait dans les journaux qu'il désignera et affiché dans les lieux qu'il indiquera, notamment aux portes du domicile, des magasins, usines et ateliers du condamné, sans toutefois que les frais de cette publication puissent dépasser le maximum de l'amende encourue.

Lorsque l'affichage sera ordonné, le Tribunal fixera les dimensions de l'affiche et les caractères typographiques qui devront être employés pour son impression.

En ce cas et dans tous les autres cas où les tribunaux seront autorisés à ordonner l'affichage de leur jugement à titre de pénalité pour la répression des fraudes, ils pourront fixer le temps pendant lequel cet affichage devra être maintenu, sans que la durée en puisse excéder sept jours.

Au cas de suppression ou de lacération totale ou partielle des affiches ordonnées par le jugement de condamnation, il sera procédé de nouveau à l'exécution intégrale des dispositions du jugement relatives à l'affichage.

Lorsque la suppression ou la lacération totale ou partielle aura été opérée volontairement par le condamné, à son instigation ou par ses ordres, elle entraînera contre celui-ci l'application d'une peine d'amende de 50 fr. à 1.000 fr.

La récidive de suppression ou de lacération volontaire d'affiches par le condamné, à son instigation ou par ses ordres, sera punie d'un emprisonnement de six jours à un mois et d'une amende de 100 fr. à 2.000 fr.

Lorsque l'affichage aura été ordonné à la porte des magasins du condamné, l'exécution du jugement ne pourra être entravée par la vente du fonds de commerce réalisée postérieurement à la perpétration du délit.

Dans cet article, le deuxième paragraphe, d'ailleurs peu important, a été ajouté au texte du Sénat.

Art. 8. — L'article 463 du Code pénal sera applicable aux délits prévus par la présente loi.

Le Tribunal, en cas de circonstances atténuantes, pourra ne pas ordonner l'affichage.

Le sursis à l'exécution des peines d'amendes édictées par la présente loi ne pourra être prononcé en vertu de la loi du 26 mars 1891.

Art. 9. — Les amendes prononcées en vertu de la présente loi seront réparties d'après les règles tracées à l'article 11 de la loi de finances du 26 décembre 1890, modifié par l'article 45 de la loi de finances du 28 avril 1893 et par l'article 84 de la loi de finances du 13 avril 1898.

La rédaction qui précède a été substituée à la rédaction suivante, qu'avait adoptée le Sénat :

Les deux tiers du produit des amendes seront attribués aux communes dans lesquelles les délits auront été constatés.

Art. 10. — Seront compétents, conformément aux règles du droit commun, pour connaître des délits prévus par la présente loi, le Tribunal du lieu du délit, celui de la résidence du prévenu et celui du lieu où le délit pourra être constaté.

Sera également compétent le Tribunal du lieu où le délit aura été constaté.

La rédaction qui précède a remplacé le texte suivant, qu'avait voté le Sénat et qui était évidemment moins clair :

En cas de vente de marchandises à expédier par les soins du vendeur en un lieu désigné, les poursuites exercées en vertu de la présente loi pourront, malgré toutes stipulations contraires, être portées devant le Tribunal du lieu de destination, si, antérieurement à leur expédition, les dites marchandises n'ont pas été l'objet d'une réception effective par l'acheteur.

Art. 11. — Des décrets rendus dans la forme des règlements d'administration publique prescriront les mesures à prendre pour assurer l'exécution de la présente loi en ce qui concerne les ventes et falsifications des denrées servant à l'alimentation de l'homme et des animaux, des substances médicamenteuses, des boissons et des produits agricoles et naturels.

Suivant ces différentes applications, les décrets fixeront les formalités relatives aux prélèvements et aux expertises des échantillons des marchandises suspectes.

Ils indiqueront la procédure à suivre pour fixer les méthodes d'analyse propres à déterminer les éléments constitutifs, la teneur en principes utiles des marchandises et à reconnaître les fraudes.

Ils désigneront le personnel qui devra être chargé de la surveillance à exercer et des expertises auxquelles il devra être procédé.

Ils pourront prescrire, dans le cas où ces mesures seraient pratiques et utiles, soit la remise obligatoire aux acheteurs de factures leur faisant connaître la composition, la teneur en principes utiles et la provenance des marchandises, soit aussi l'apposition, sur les marchandises, des indications extérieures et apparentes nécessaires pour assurer la loyauté de la vente et de la mise en vente.

D'après le projet du gouvernement, le troisième paragraphe de cet article stipulait que les décrets rendus pour l'exécution de la loi indiqueraient les méthodes analytiques à suivre pour la

recherche des falsifications, *méthodes qui seraient établies par le Comité consultatif des Stations agronomiques et des Laboratoires agricoles.* Tous les chimistes se sont vivement émus en voyant le gouvernement décidé à s'inspirer exclusivement de l'avis des personnalités qui composent le Comité consultatif des Stations agronomiques et qui dirigent les Laboratoires agricoles ; tous ont pensé que, dès lors qu'il s'agissait d'établir des méthodes devant aboutir à faire condamner des prévenus, on commettait une faute regrettable en se privant de la faculté de recourir aux lumières des savants qui, par leurs travaux, par leur expérience, par l'autorité dont ils jouissent, seraient tout naturellement qualifiés pour être consultés avec profit.

Le Sénat avait cru devoir adopter, sur ce point, le texte proposé par le gouvernement, et, dans le principe, la Commission de la Chambre des députés n'avait pas compris le danger d'un texte liant aussi étroitement le pouvoir exécutif. Nous ne pouvons que féliciter cette Commission de la résolution qu'elle a prise en supprimant du paragraphe en question la phrase : *sur l'avis du Comité consultatif des Stations agronomiques et des Laboratoires agricoles.*

Art. 12. — Les contraventions aux prescriptions des règlements d'administration publique, pris en vertu de l'article précédent, seront punies d'une amende de 16 à 50 francs.

Au cas de récidive dans l'année de la condamnation, l'amende sera de 50 à 500 francs.

Au cas de nouvelle contravention constatée dans l'année qui suivra la deuxième condamnation, l'amende sera de 500 à 1.000 francs, et un emprisonnement de six jours pourra être prononcé.

Dans cet article, le Sénat avait adopté un texte permettant de frapper d'un emprisonnement de six à quinze jours quiconque commettrait, dans la même année, une infraction aux prescriptions contenues dans les règlements d'administration publique prévus par la loi. La Commission de l'agriculture a pensé qu'une peine de six jours serait suffisante.

Art. 13. — L'article 423 du Code pénal, la loi du 27 mars 1851 tendant à la répression plus efficace de certaines fraudes dans la vente des marchandises, la loi des 5-6 mai 1855 sur la répression des fraudes dans la vente des boissons, sont abrogés.

Art. 14. — La règle de compétence posée dans l'article 10, les pénalités de la présente loi et ses dispositions en ce qui concerne l'affichage et les infractions aux règlements d'administration publique rendus pour son exécution, sont applicables aux lois spéciales concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais, des vins, des sérums thérapeutiques, du beurre et de la fabrication de la margarine. Elles sont substituées aux pénalités et dispositions de l'article 423 du Code pénal et de la loi du 27 mars 1851 dans tous les cas où des lois postérieures renvoient aux textes desdites lois, notamment dans les :

Article premier de la loi du 28 juillet 1824, sur les altérations de noms ou suppositions de noms sur les produits fabriqués ;

Articles 1 et 2 de la loi du 4 février 1888, concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais ;

Articles 7 de la loi du 14 août 1889, 2 de la loi du 11 juillet 1891 et premier de la loi du 24 juillet 1894, relatives aux fraudes commises dans la vente des vins ;

Article 3 de la loi du 25 avril 1895, relative à la vente des sérums thérapeuthiques ;

Articles 17, 19, 20 de la loi du 16 avril 1897, concernant la répression de la fraude dans le commerce du beurre et la fabrication de la margarine.

Art. 15. — La présente loi est applicable à Algérie et aux colonies.

Station œnologique de Bourgogne. — Après la Ville de Beaune, qui a offert 150.000 francs pour l'installation de ce grand établissement scientifique, le département de la Côte-d'Or vient de voter 45.000 francs, tandis qu'une souscription, due à l'initiative privée, a déjà produit près de 30.000 francs.

Il faut féliciter la Bourgogne de comprendre aussi bien le rôle de l'institution que le ministère de l'agriculture, toujours soucieux de la production vinicole, a créée dans cette région, qui veut que sa Station œnologique soit à la hauteur de la réputation de ses vins.

Cours de l'institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du nouveau service d'analyse et de chimie appliquée à l'hygiène (2e année) commenceront le mardi 5 novembre.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

Il peut donner lieu à un certificat.

Pour les conditions, s'adresser 26, rue Dutot (Service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie

TRAVAUX ORIGINAUX

Présence normale de l'acide salicylique dans les fraises ; erreurs d'analyse qui peuvent en résulter,

Par MM. L. Portes et A. Desmoulières.

La recherche de l'acide salicylique dans les produits alimentaires, recherche faite par le procédé habituellement usité : acide sulfurique, éther, perchlorure de fer, a failli avoir des conséquences sérieuses pour plusieurs personnes soupçonnées de falsification au moyen de cet antiseptique.

Pour le commerce de confitures de fraises en particulier, des poursuites ont même été engagées et n'ont provisoirement subi un temps d'arrêt qu'à la suite de contre-expertises qui ont, faute de mieux, incriminé un tannin spécial, colorable en violet par le perchlorure de fer.

Nous-mêmes, amenés à nous occuper de cette question, nous nous étions ralliés à cette opinion. Cependant nous nous étions servis, au lieu d'éther pur, d'un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, mélange qu'on considère ordinairement comme mettant à l'abri d'un entraînement du tannin.

La saison des fraises battant son plein, il nous a paru intéressant de pousser plus avant nos investigations, et c'est le produit naturel et non les confitures elles-mêmes que nous avons mis en expérience.

Nos essais ont porté sur les sortes suivantes, dont quelques-unes ont été fournies et dont d'autres ont été achetées ou récoltées par nous-mêmes pour plus de certitude :

1° Fraises des bois, fournies par M. D.
2° Fraises des bois, achetées.
3° Fraises dites des quatre-saisons, achetées.
4° Fraises Paxton, fournies par M. D.
5° Fraises récoltées par nous à Argenteuil.
6° Fraises Héricart, récoltées par nous.
7° Fraises Héricart, achetées.
8° Fraises Héricart, fournies par M. D.
9° Fraises Jucunda, fournies par M. D.
10° Fraises de Brest, fournies par M. D.

A. — De chacune de ces sortes, 250 gr. environ ont été triturées avec de l'eau ; après 3 heures de contact, l'eau de macération,

acidulée par l'acide sulfurique dilué, a été agitée dans une boule à décantation avec un mélange à parties égales d'éther ordinaire et d'éther de pétrole ; le mélange éthéro-pétrolique, décanté et lavé, a abandonné, par évaporation, un résidu, qui, traité par quelques gouttes de perchlorure de fer à 1/1000, nous a fourni, pour les dix variétés de fraises, une coloration violette très nette ;

B. — Emploi de sirop de sucre au lieu d'eau et ébullition pendant une heure. Résultat de la recherche de l'acide salicylique, faite comme en A : coloration violette plus intense que précédemment et avec les dix variétés de fraises ;

C. — Macération dans l'eau, addition de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et distillation en présence d'un courant très vif de vapeur d'eau. Résultat, sur le produit distillé, de la recherche de l'acide salicylique, faite comme en A : coloration violette nette pour les dix variétés de fraises ;

D. — Macération dans l'eau, addition de potasse, ébullition au réfrigérant ascendant pendant une heure ; addition d'acide sulfurique, puis distillation en présence d'un très vif courant de vapeur d'eau. Résultat, sur le produit distillé, de la recherche de l'acide salicylique faite comme en A : coloration violette nette pour les dix variétés de fraises ;

5° Traitement par le chloroforme des résidus éthérés colorés en violet par le perchlorure de fer.

Produit des expériences A : coloration disparaissant presque complètement par agitation avec le chloroforme.

Produit des expériences B : coloration partiellement détruite par le chloroforme ; teinte affaiblie.

Produit des expériences C et D : coloration ne changeant pas ou plutôt s'accentuant encore par agitation avec le chloroforme.

Ces essais montrent, à l'évidence, que toutes les fraises analysées contiennent une substance donnant la réaction de l'acide salicylique. L'action du chloroforme sur les résidus des expériences A fait ressortir la nature du produit fournissant cette réaction, car la disparition de la couleur violette, sous l'influence du chloroforme, semble caractéristique de l'éther méthylsalicylique. Les données fournies par les résidus des expériences C et D viennent étayer cette manière de voir, car la saponification par l'acide sulfurique ou la potasse fournit de l'acide salicylique, dont la coloration violette avec le perchlorure de fer ne disparaît pas par agitation avec le chloroforme.

Nous avions déjà constaté ces faits, et les avions communiqués

à la Société de pharmacie (séance de juillet), lorsque parurent, dans le *Moniteur scientifique* d'août 1901 (p. 492 et suiv.), deux articles de M. H. Pellet : 1° sur le dosage de l'acide salicylique par la méthode de MM. Pellet et Grobert ; 2° sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage de l'acide salicylique, et sur la présence de l'acide salicylique dans certains vins naturels.

Désirant baser nos affirmations sur d'autres réactions que celles précédemment obtenues, et nous inspirant des articles que nous avions lus, nous avons effectué les expériences suivantes :

4 kilos de fraises, achetées aux Halles, ont été soigneusement écrasées et délayées dans plusieurs litres d'eau ; le produit, acidulé nettement par l'acide sulfurique dilué, a été mis en contact et agité avec un mélange à parties égales d'éther ordinaire et d'éther de pétrole ; la liqueur éthéro-pétrolique, décantée, lavée, évaporée à basse température, a fourni un résidu qui a été repris par une solution de potasse et soumis à l'ébullition pendant une heure au réfrigérant ascendant ; après refroidissement et acidulation par l'acide sulfurique, le liquide a été à nouveau agité avec un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole ; l'éther, décanté et lavé, a été évaporé ; nous avons alors repris le résidu par quelques centimètres cubes de solution de potasse très diluée ; nous avons mis le liquide dans un petit matras ; nous avons acidulé par l'acide sulfurique dilué et nous avons distillé à l'aide d'un réfrigérant de Liebig, de telle sorte que le distillatum s'écoulât goutte à goutte. A un moment donné, la concentration de la liqueur étant suffisante dans le matras, chaque goutte distillée a donné, en tombant sur une goutte de perchlorure de fer à 1/1000 placée sur une plaque de porcelaine, une coloration violette très nette ; nous avons alors divisé le distillatum dans quatre petites capsules en porcelaine et nous avons exécuté les réactions suivantes :

a) Coloration rouge par l'acide azotique, l'ammoniaque et le perchlorure de fer (formation d'acide nitro-salicylique), d'après M. Rebello da Silva (voir Fluckiger, *Reactionen*, p. 134).

b) Coloration jaune par l'acide sulfurique, l'acide azotique et 'ammoniaque (formation de picrate d'ammoniaque), d'après Rebello da Silva et Spica (*Gazzetta chimica Italiana*, t. XXV, 1, 1895, p. 207).

c) Coloration rouge avec l'acide acétique, le nitrite de potasse et le sulfate de cuivre (réaction de Jorissen), voir H. Abraham, *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 354).

d) Très léger précipité avec l'eau de brome.

Entre temps, nous avions abandonné en macération 5 kilogrammes de fraises, achetées aux Halles, soigneusement écrasées et délayées dans de l'eau alcoolisée.

Il nous a alors paru intéressant d'arriver à une séparation du tannin des fraises, et ceci, dans le but de confirmer ce fait qu'il est impossible d'attribuer au tannin la coloration violette obtenue avec le perchlorure de fer, dans la recherche de l'acide salicylique faite par les procédés ordinaires.

Pour cela, 500 cc. de la macération hydroalcoolique précédente ont été additionnés d'une solution ammoniacale d'acétate de zinc, employée en léger excès (voir procédé de M. Pi pour le dosage du tannin dans les vins). Après réduction au bain-marie à 100 cc., le produit a été filtré, et nous avons fait les essais suivants sur le filtratum, d'une part, et sur le précipité, d'autre part.

Filtratum. — Le zinc en a été séparé par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique ; après filtration, le liquide, privé de l'excès d'hydrogène sulfuré à l'aide d'un vif courant d'air, a été acidulé par l'acide sulfurique et agité avec de l'éther ; l'éther, décanté, lavé et évaporé, a fourni un résidu que nous avons dissous à une très douce chaleur dans 100 cc. d'eau distillée ; après refroidissement, la solution filtrée a été acidulée par l'acide chlorhydrique et agitée avec de la benzine ; la benzine, décantée et agitée à son tour avec une solution de perchlorure de fer à 1/1000, a coloré cette dernière en violet intense.

Précipité. — Après lavage à l'eau bouillante, le précipité, délayé dans l'eau, a été soumis au même traitement que précédemment pour enlever le zinc ; le liquide filtré, débarrassé de l'hydrogène sulfuré, acidulé par l'acide sulfurique, a été agité avec un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole ; le mélange éthéro-pétrolique, décanté, lavé et évaporé, a fourni un résidu donnant, avec quelques gouttes de solution de perchlorure de fer à 1/1000, une coloration brun-noir, n'ayant rien de commun avec la coloration violette obtenue dans le traitement du filtratum. Notons en passant que ce dernier essai vient à l'encontre des idées ordinairement admises ; l'éther ordinaire et l'éther de pétrole sont, en effet, loin de mettre complètement à l'abri de l'entraînement de certains tannins ; pour éviter cet inconvénient, on emploie de préférence la benzine, ainsi que l'ont conseillé plusieurs chimistes et ainsi que nous l'avons nous-mêmes vérifié.

Nous ne pouvons passer sous silence un travail récent de MM. Truchon et Martin Claude (*Annales de chimie analytique*, 1901, p. 85). Les auteurs y signalent ce fait que : « Parmi les différents

« tannins donnant une coloration à l'aide du perchlorure de fer « après épuisement, soit par l'éther, soit par le mélange d'éther « et d'éther de pétrole, celui contenu dans le jus de fraises prête « le plus à confusion ». Dans le but d'éviter cette cause d'incertitude, ils conseillent le mode opératoire textuellement reproduit ci-dessous :

« A 100 cc. de liquide (sirop, confitures, jus de fruits étendu « de son volume d'eau), on ajoute 2 cc. environ de perchlorure « de fer concentré, et on rend le mélange homogène par agita- « tion ; puis on verse dans le liquide, en agitant constamment, « environ 10 gr. de carbonate de chaux ; on laisse déposer et on « filtre ; le filtratum passe le plus souvent incolore; on l'épuise « par l'éther, et, après évaporation du dissolvant, on essaie la « réaction du perchlorure de fer dilué ».

Par ce procédé, disent les auteurs, « le jus de fraises n'a donné « aucune réaction colorée ; le même jus, additionné d'une petite « quantité (0,1 p. 1.000) d'acide salicylique, a donné une forte « coloration violette ».

Désireux d'apporter un nouveau contrôle à nos résultats, nous avons essayé, par cette méthode, la macération hydro-alcoolique de fraises, en suivant exactement le mode opératoire indiqué par M. Truchon et Martin Claude.

Le résidu éthéré n'a donné aucune réaction colorée en présence du perchlorure de fer dilué.

C'est alors que nous nous sommes rendu compte qu'il avait dû y avoir une omission dans le procédé précédemment décrit. L'expérience suivante le prouve : une solution diluée d'acide salicylique, traitée par 2 cc. de perchlorure de fer concentré et 10 gr. de carbonate de chaux, fournit un mélange qui, rendu homogène, abandonné au repos, puis filtré, laisse passer une liqueur neutre ; cette liqueur, agitée avec de l'éther, ne lui abandonne pas d'acide salicylique, ce qui est normal, l'acide salicylique y existant évidemment à l'état de sel.

Au contraire, si l'on acidule la solution aqueuse décantée au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique dilué, tous l'acide salicylique est enlevé par agitation avec de l'éther.

De même, en décantant la macération de fraises résultant du traitement ci-dessus, l'acidulant par l'acide sulfurique dilué, nous avons pu, après traitement à l'éther, obtenir un résidu se colorant nettement en violet par quelques gouttes de perchlorure de fer à 1/1000. Ajoutons que le traitement par le perchlorure de fer et le carbonate de chaux, ainsi appliqué, constitue un excellent moyen de défécation des liqueurs dans lesquelles on se

propose de rechercher l'acide salicylique. Nous l'avons appliqué à l'examen de plusieurs échantillons de confitures de fraises achetés chez divers commerçants ; dans tous les cas, il nous a été permis de constater la réaction violette avec le perchlorure deer.

Nos recherches en étant là, et bien que les réactions précédemment énumérées fnssent concluantes, nous avons cherché à extraire et à faire cristalliser l'acide salicylique des fraises.

Nous y sommes parvenus par le moyen suivant :

Deux litres de macération hydro-alcoolique de fraises, débarrassée du tannin par la gélatine, ont été soumis à l'ébullition au réfrigérant ascendant en présence de la soude ; le produit, distillé ensuite pour en chasser l'alcool, a été abandonné au refroidissement, puis acidulé nettement par l'acide sulfurique dilué et agité avec de la benzine ; la benzine, décantée et filtrée, a coloré en violet une solution de perchlorure de fer ; cette dernière, débarrassée du fer par addition de soude, puis filtration, acidulée ensuite par l'acide sulfurique, a été agitée avec de l'éther ; l'éther, décanté et évaporé, a donné un résidu qui a été repris par l'alcool absolu ; la solution alcoolique, filtrée et évaporée dans un verre de montre, a abandonné des cristaux d'acide salicylique, caractéristiques au microscope.

Enfin, et à titre d'indication seulement, nous avons dosé, après ébullition en présence de la soude, l'acide salicylique contenu dans une macération de fraises Jucunda. Ce dosage, effectué au colorimètre par la méthode de MM. Pellet et Grobert, a indiqué la teneur de 1 milligr. environ d'acide salicylique par kilogramme de fraises. Cette proportion est faible, mais suffisante cependant pour donner des réactions nettes. D'ailleurs, dans les dosages colorimétriques par la méthode de MM. Pellet et Grobert, et d'après les auteurs eux-mêmes, une solution contenant 0 milligr. 05 d'acide salicylique par 10 cc. est « très suffisante pour obtenir « des colorations très visibles », ce que nous avons en effet constaté.

Quant au nouveau procédé de recherche et de dosage de l'acide salicylique indiqué par M. H. Pellet (*Monit. scientifique*, *loc. cit.* et *Annales de Chimie analytique, 1901*, p. 364), il est basé sur le fait suivant :

Si l'on fait bouillir une solution très étendue d'acide salicylique, la vapeur, condensée sur un agitateur et portée sur une gouttelette de perchlorure de fer à 1/1000, ne donne pas de réaction jusqu'au moment où, par concentration, la teneur en acide salicylique est voisine de 7 centigr. par litre ; on observe alors, en opérant comme il vient d'être dit, une coloration violette in-

tense ; or, l'auteur « croit que, jusqu'ici, on ne connaît pas d'autres « substances que l'acide salicylique ayant ces deux propriétés, « c'est-à-dire la volatilisation à l'ébullition et la réaction avec le « perchlorure de fer ».

Cet essai, que nous avons exécuté sur la même macération de fraises Jucunda que précédemment, a fourni un nouveau contrôle de la quantité et surtout de la nature du produit contenu dans les fraises.

Une question se pose maintenant :

Quelle est la dose maxima d'acide salicylique qui peut exister dans les fraises, et cela, pour permettre aux chimistes de se prononcer en toute sécurité lorsqu'il s'agit de savoir si des confitures de fraises ont été salicylées ou non.

Des études sérieuses et multiples, effectuées sur le plus grand nombre possible de variétés, sont évidemment nécessaires ; elles feront l'objet d'un nouveau travail de la part de l'un de nous, travail qui aura pour but également de déterminer nettement à quel état se trouve l'acide salicylique dans les fraises. L'action du chloroforme sur les résidus colorés en violet par le perchlorure de fer, bien que tendant à nous faire admettre l'existence de l'éther méthylsalicylique, ne nous permet pas d'être absolument affirmatifs.

En résumé, nous sommes d'ores et déjà autorisés à conclure que les fraises et les confitures de fraises renferment normalement de l'acide salicylique et que de nombreuses considérations tendent à faire supposer que ce produit existe primitivement, dans ces fruits, à l'état d'éther méthylsalicylique.

Recherche et dosage de l'alcool méthylique dans le formol,

Par M. Duyk, chimiste du ministère des finances de Belgique.

On sait que la dénomination de *formol* ou de *formaline* est réservée à une solution aqueuse à 40 p. 100 environ d'aldéhyde formique, obtenue par l'oxydation de l'alcool méthylique ou du méthylène (esprit de bois brut), dont on fait passer les vapeurs, mélangées d'air, sur du charbon (coke) chauffé au rouge et contenu dans un tube métallique. On concentre ensuite, s'il y a lieu, les liqueurs obtenues.

Théoriquement, la réaction devrait engendrer un mélange d'aldéhyde formique et d'eau ; cependant il n'en est pas toujours ainsi : une certaine quantité d'alcool méthylique échappe à l'oxydation et se retrouve dans le produit que fournit le commerce.

C'est ce qu'il m'a été permis de constater maintes fois à l'occasion de nombreuses analyses de formols de provenance allemande, que j'ai exécutées à ce point de vue spécial.

Ce fait est-il dû à un vice inhérent au procédé de préparation du formol commercial ? C'est possible. Il montre, en tout cas, que l'intérêt des industriels qui introduisent ce produit dans les pays où les préparations renfermant de l'alcool sont frappées de droit plus ou moins élevés, est de chercher à améliorer les procédés dont ils se servent, de manière à assurer la transformation intégrale de l'alcool méthylique.

La marche analytique que j'ai adoptée, pour isoler et doser l'alcool méthylique dans les formols, est la suivante : on commence par transformer l'aldéhyde en un produit non volatil, l'hexaméthylènetétramine. Pour cela, on ajoute de l'ammoniaque caustique, goutte à goutte, à un volume déterminé de matière (100 cc. préalablement dilués de moitié d'eau); on a soin de bien refroidir le récipient qui renferme le liquide pendant toute la durée de l'opération, car ce dernier s'échauffe assez fortement ; on laisse reposer pendant quelques heures, puis on vérifie, au moyen de quelques gouttes de phénolphtaléine, la réaction du produit final, laquelle doit être légèrement alcaline ; au besoin, on ajoute encore quelques gouttes d'ammoniaque.

Le liquide, préalablement additionné d'un peu de carbonate de soude dans le but d'assurer la stabilité de l'hexaméthylènetétramine — ce corps se dissocie en ses éléments constituants en présence des acides dilués — est soumis à la distillation. Le distillatum, dont le volume doit correspondre à environ 100 cc., est *neutralisé* à l'aide d'un peu d'acide sulfurique dilué, puis redistillé au tube à boule ; on recueille les fractions qui passent de 65 à 100 degrés, et on les rectifie au besoin, de manière à obtenir un produit final renfermant à peu près les trois quarts de son volume d'alcool méthylique. Outre cet alcool, le liquide obtenu renferme des traces des impuretés qui l'accompagnent généralement (acétone, formiate et acétate méthylique) ou bien des produits ayant servi à le dénaturer. Le dosage de l'alcool méthylique s'exécute ensuite suivant la méthode classique, en le transformant en iodure de méthyle, au moyen du phosphore rouge et de l'iode (soit, pour 5 cc. de produit, 10 gr. d'iode et 2 gr. de phosphore). Après quelques heures de contact, on chauffe le mélange au réfrigérant ascendant, puis on distille ; l'iodure de méthyle est reçu dans un récipient renfermant de l'eau ; on en mesure le volume. Un simple calcul permet de connaître le volume d'alcool méthylique qui y correspond et partant son pourcentage par rapport au

formol examiné. Quant aux corrections qu'il y aurait lieu d'apporter au résultat, du chef des impuretés qui accompagnent l'alcool méthylique et qui se retrouvent dans l'iodure de méthyle, elles me semblent inutiles ; en effet, d'une part, leur proportion est généralement très minime ; d'autre part, leur présence compense les pertes en alcool méthylique qui sont inévitables au cours de ces opérations assez longues. En agissant de la sorte, j'ai trouvé que les produits du commerce renferment d'ordinaire de 3 à 10 p. 100 d'alcool méthylique.

(*Laboratoire de l'Administration des contributions directes, douanes et accises*, octobre 1901).

Analyse des absinthes,

Par M. A. Hubert,

Docteur ès sciences,
Chimiste expert auprès des tribunaux,
Directeur du Laboratoire œnologique et agricole de Béziers.

S'il est un produit peu étudié au point de vue analytique, c'est le liquide vendu sous le nom commercial d'*absinthe* ou d'*extrait d'absinthe*.

Cela est si vrai que je n'ai vu nulle part la définition de ce produit de consommation courante. Cette définition est cependant nécessaire, si l'on veut déterminer dans quelles circonstances le produit vendu sous ce nom est ou n'est pas de l'absinthe, et il importe tout d'abord de l'établir.

La première chose qui vient à l'esprit est de comparer les diverses analyses qui ont été publiées à ce sujet. Elles sont, en réalité, peu nombreuses et ont été données par MM. Girard et Cuniasse. Je les reproduis ici, avec quelques autres faites par moi. Malheureusement, ces dernières ne comportent que les dosages de l'alcool, de l'acidité, de l'extrait et des essences.

Un examen, même superficiel, montre immédiatement que cette étude comparative ne peut pas servir pour la définition que nous cherchons.

Il existe, en effet, des différences considérables entre les diverses absinthes qu'on trouve dans le commerce. Il faut donc chercher ailleurs la solution du problème, et, reprenant l'étude d'un peu haut, examiner comment on fabrique l'extrait d'absinthe.

Les procédés sont au nombre de deux :

1° Par la distillation ;

2° Par l'addition d'essences.

Dans le premier cas, on fait macérer certaines plantes, parmi lesquelles dominent l'anis, le fenouil, la grande et la petite absinthe, dans de l'alcool qui est ensuite distillé.

En même temps que l'alcool, les essences sont entraînées par le liquide qui distille, qu'on amène au degré voulu (50 à 70°) et qu'on colore généralement par l'addition d'un peu de chlorophylle.

J'aurai l'occasion de revenir plus loin sur cette question de coloration des absinthes.

Dans le second procédé, on se contente d'ajouter à l'alcool les essences des plantes dont j'ai parlé plus haut ; ces essences se trouvent dans le commerce.

Les explications qui précèdent font immédiatement saisir la cause des grandes différences qu'on constate dans la composition des absinthes. L'alcool de vin, les alcools d'industrie et, parmi ceux-ci, des alcools qui sont souvent des produits de qualité inférieure, entrent dans leur fabrication.

Cependant, les analyses ci-dessous montrent que toutes les absinthes ont un caractère commun : le poids élevé des essences. D'un autre côté, tout le monde sait qu'un extrait d'absinthe donne, par addition d'eau, un trouble laiteux qui provient de la précipitation de ces essences.

Je puis donc définir ainsi le produit qui nous occupe :

L'extrait d'absinthe est constitué par de l'alcool de vin ou d'industrie contenant une certaine quantité d'essences, parmi lesquelles celle d'anis domine. Cette quantité d'essences varie de 1 gr. 5 à 5 gr. par litre ; elle est telle que ces essences précipitent, en grande partie, par l'addition d'un volume d'eau au moins égal à celui de l'extrait, en produisant un trouble opalin *caractéristique.*

Nous possédons maintenant, par cette définition, les conditions que doit remplir un liquide pour pouvoir être vendu sous le nom d'extrait d'absinthe ; il nous reste à étudier quelles sont les falsifications qu'on lui fait subir.

La première falsification porte sur la proportion des essences.

Il m'est arrivé d'avoir à analyser des liquides saisis par la Régie chez un marchand d'alcools ; comme, dans certaines régions où l'on consomme beaucoup d'absinthe, les détenteurs d'alcool ont deux comptes de Régie : l'un pour les alcools en général, l'autre pour l'absinthe, ces commerçants ne trouvaient rien de mieux que d'ajouter une petite quantité d'essences à de l'alcool reçu en contrebande pour masquer les déficits du compte des absinthes, parties, elles aussi, en contrebande.

ESSENCES	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Densité à 15 degrés....	0,9982	0,8966	0,9246	0,9340	0,9453	0,9353	0,9157	—	—	—	—	—
Alcool...............	48°	67°,6	55°	50°	44°	50°	59°	49°	47°	55°	65°5	57°
Extrait par litre.......	1,560	1,720	0,360	1,080	0,520	0,800	0,920	0,898	0,902	1,320	1,117	0,970
Matières réductrices....	traces	traces	néant	traces	néant	néant	néant	—	—	—	—	—
Acidité..............	0,120	0,288	0,024	0,096	0,048	0,072	0,072	0,080	0,111	0,092	0,054	0,080
Aldéhydes............	0,126	0,155	0,005	0,025	0,091	0,100	0,052	—	—	—	—	—
Furfurol.............	0,0006	0,0004	0,0007	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	—	—	—	—	—
Ethers..............	0,035	0,071	0,005	0,123	0,070	0,070	0,070	—	—	—	—	—
Essences.............	1,506	2,614	2,158	4,250	3,340	1,984	2,700	1,619	1,810	2,340	3,100	1,780

La Régie s'était, on le comprend, émue de ce genre d'opérations, qui la lésait doublement, et j'ai eu à déterminer si les échantillons saisis constituaient ou non des extraits d'absinthe.

J'ai conclu par la négative, les échantillons saisis ne correspondant pas à la définition ci-dessus, puisqu'ils ne renfermaient pas plus de 0 gr. 2 d'essences. L'eau ajoutée ne produisait aucun trouble, cela va sans dire.

Une autre falsification consiste à remplacer économiquement les essences par des résines qui précipitent en présence de l'eau et donnent un trouble laiteux.

J'ai eu l'occasion, il y a quelques années (1), d'étudier cette question en collaboration avec M. G. Nivière ; c'est cette étude que je reproduis en partie ci-dessous.

Les huiles essentielles que renferme l'absinthe (essences d'anis, de fenouil, de badiane, d'absinthe) précipitent avec l'eau en fines gouttelettes huileuses; les fraudeurs n'ont rien trouvé de mieux que de remplacer ces essences coûteuses par des matières résineuses infiniment moins chères, telles que le benjoin, le gayac, la colophane, etc. Mais, tandis que le trouble de l'absinthe véritable est d'un blanc perle chatoyant, celui produit par les résines présente une teinte plombée.

On peut doser les résines et les essences en procédant comme suit :

Dosage des résines. — « On distille 200 cc. de l'absinthe à examiner avec la vapeur d'eau, et on pousse la distillation jusqu'à « ce que le liquide passe parfaitement limpide ; les essences dis- « tillent ainsi complètement.

« Les matières résineuses restent dans le ballon ; on évapore à « consistance sirupeuse ; on épuise par le chloroforme, puis on « évapore la solution chloroformique et on pèse le résidu. Le « poids trouvé ne doit pas être supérieur à 0 gr. 5 par litre ; s'il « est plus élevé, on recherche les résines par la méthode d'Hal- « phen. »

Dosage des essences. — « Le liquide provenant de la distillation « de l'absinthe avec la vapeur d'eau est agité à plusieurs repri- « ses avec 25 cc., chaque fois, d'éther de pétrole rectifié, qu'on « sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. Les diverses por- « tions d'éther de pétrole sont réunies dans un cristallisoir taré, « qu'on place sous une cloche rodée, dans laquelle on fait pas- « ser un courant d'acide carbonique sec. Après évaporation de « l'éther de pétrole, ce qui se reconnaît à la faible odeur de l'at- « mosphère de la cloche, on pèse le cristallisoir. La différence

(1) Voyez *Moniteur scientifique*.

« de poids, multipliée par 5, donne la teneur de l'absinthe en « essences. »

Ce n'est pas seulement à cette addition de résines que s'arrête l'adultération des absinthes ; l'imagination des fraudeurs va plus loin et se porte également sur la couleur. Il existe bien des extraits d'absinthe incolores, mais le goût du consommateur le porte plutôt à préférer un produit coloré.

L'absinthe véritable est vert vessie, c'est-à-dire d'un vert tirant sur le brun-jaune ; cette coloration lui est donnée par la chlorophylle qu'elle tient en dissolution. Une seule plante arrive à produire cette teinte ; c'est la petite absinthe (*artemisia pontica*), qui contient, outre plusieurs autres principes colorants, une couleur jaune particulière, se rapprochant fort du jaune indien, car, comme ce dernier corps, elle donne des sels de zinc jaune-canari fort beaux. A cette plante, on ajoute, dans les bonnes absinthes, de la mélisse et de l'hysope.

Les absinthes de qualité inférieure contiennent plus ou moins de petite absinthe, mais surtout de la véronique et de l'ortie. Ces deux dernières plantes donnent de très jolies teintes ; malheureusement, elles ne tiennent pas dans l'alcool à 50° et elles virent au jaune ; on les fait habituellement revenir au moyen du bleu lumière. On emploie aussi parfois un mélange de ce bleu avec des produits jaunes complexes dérivés de la houille.

Toutes ces couleurs peuvent être inoffensives, mais elles constituent cependant une fraude, puisque l'absinthe doit sa coloration à la chlorophylle.

Recherche de la couleur. — « 20 cc. d'absinthe sont évaporés au « bain-marie ; le résidu est traité à plusieurs reprises par de pe- « tites quantités de chloroforme (environ 5 cc.), jusqu'à ce que « celui-ci soit incolore ; on dessèche le résidu au bain-marie, pour « chasser le chloroforme, et on le reprend par l'eau distillée. Si « la solution est incolore ou présente une teinte jaune très fai- « ble, on a affaire à une absinthe non colorée artificiellement ; « dans le cas contraire, on a des matières colorantes étrangères, « qu'on détermine par la méthode d'Halphen. »

Il existe dans le commerce trois types d'absinthes :

1° Absinthes à 72° ; 2° Absinthes à 60° ; 3° Absinthes à 50°.

On comprend facilement qu'on n'a guère intérêt à falsifier que celles à 50°, rarement celles à 60° ; les droits sur l'alcool des absinthes à 72° sont d'un prix élevé et on peut les faire payer à leur juste valeur.

Le dosage des essences, celui des résines et la recherche des colorants artificiels sont suffisants pour la détermination des fraudes des absinthes.

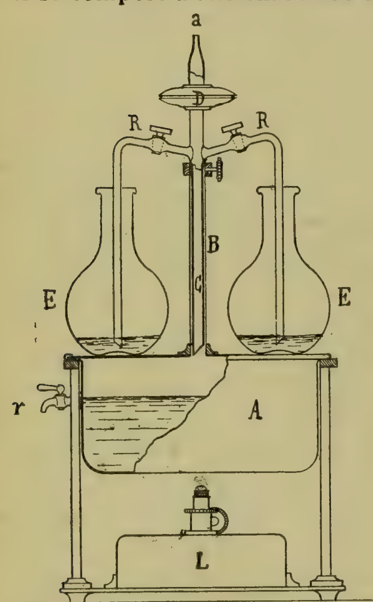
Dosage de l'acidité volatile des vins.

Par MM. X. Rocques et G. Sellier.

Dans le dernier numéro des *Annales de chimie analytique*, M. Curtel, après avoir signalé quelques causes d'erreur dans le dosage de l'acidité volatile des vins, a indiqué un procédé pratique et rapide pour déterminer l'acidité volatile des vins.

Nous avons, il y a quelques années, publié dans ce Recueil (1) un travail sur le même sujet, dans lequel nous avons donné la description d'un petit appareil basé sur le même principe que l'appareil de M. Curtel, et qui nous paraît être d'un emploi plus pratique.

Il se compose d'une chaudière cylindrique A, chauffée par une lampe à alcool L ou par un bec de gaz ; cette chaudière, d'une capacité totale de 1 litre 1/2, contient 1 litre d'eau, facilement mesuré par le robinet purgeur *r* placé sur le côté à hauteur convenable. A la partie centrale du couvercle plat est soudé un tube B, dans lequel coulisse à frottement doux le tube central C, percé à son sommet *a* d'un trou capillaire destiné à laisser échapper l'excès de vapeur d'eau. Au-dessous du bouton en bois D, permettant la manœuvre de ce tube, sont soudés 4 robinets R, terminés par des tubes en étain formant plongeurs dans les ballons E, qui reposent sur le couvercle de la chaudière.



Après avoir mis dans les ballons 10 cc. de vin, on fait descendre la partie supérieure de l'appareil dans le tube central et les quatre ballons, après avoir eu soin de fermer les robinets des barboteurs. Lorsqu'on voit s'échapper en *a* l'excès de vapeur produit par l'ébullition de l'eau dans la chaudière, on ouvre successivement chaque robinet et on laisse passer le courant de

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 222.

vapeur dans les ballons pendant au moins trois quarts d'heure. On relève alors les tubes barboteurs jusqu'à la naissance du col des ballons ; on lave avec un jet de pissette l'extérieur des tubes pendant que la vapeur en lave l'intérieur ; au bout de 5 minutes environ, on ferme les robinets et on éteint la lampe.

Il ne reste plus alors qu'à titrer les acides fixes contenus dans les ballons, avec une solution décinormale de soude en présence de la phénolphtaléine. La différence entre cette acidité et l'acidité totale dosée précédemment donne celle due aux acides volatils. Le volume de 10 cc. de vin est très suffisant pour faire un bon dosage et, étant donnée la difficulté qu'il y a à séparer la partie volatile, nous pensons que l'épuisement ne doit pas être complet, en une heure de distillation, lorsqu'on opère, comme l'indique M. Curtel, sur 25 cc. de vin additionnés inutilement de 25 cc. d'eau. Il est bon de remarquer que la fin de la réaction est assez difficile à saisir dans les premiers dosages ; car, par suite de l'action prolongée de la chaleur, la matière colorante s'est légèrement altérée et ne vire plus au vert franc, mais au marron verdâtre. Cependant, l'apparition de la couleur violette due à la phénolphtaléine est nette et très appréciable après quelques exercices.

La disposition même de l'appareil ci-dessus le rend d'un emploi facile et il n'exige aucune surveillance une fois bien réglé. Les ballons étant chauffés par conductibilité, la condensation de la vapeur est relativement faible, de sorte qu'à la fin de l'opération, le volume du liquide à titrer ne gêne pas la netteté du dosage. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'exagérer la vitesse du courant de vapeur, l'entraînement de l'acide acétique étant plutôt fonction du temps de chauffe que du volume de vapeur mis en contact. En marche régulière, lorsque les quatre ballons fonctionnent, on doit vaporiser environ 400 à 450 cc. d'eau dans la chaudière pendant une heure de marche.

Quant aux causes d'erreur signalées par M. Curtel dans le dosage des acides volatils, nous les avons également constatées, mais nous ne pensons pas qu'elles soient assez importantes pour influencer d'une manière notable les résultats obtenus.

Il arrive, en effet, quelquefois que la somme des acides volatils et des acides fixes est un peu supérieure (d'environ 0 gr. 10) à l'acidité totale du vin. Si, comme l'admet M. Curtel, ce fait est dû à l'action des sels acides du vin sur les sels neutres à acides volatils, comment expliquer que l'acidité volatile trouvée dans ces conditions soit encore inférieure à celle obtenue par différence en titrant les acides fixes de l'extrait fait dans le vide à la température ambiante.

On peut remarquer, en outre, que cette acidité fixe, dosée sur l'extrait dans le vide, est inférieure d'environ 0,15 par litre à l'acidité fixe dosée après le passage de la vapeur d'eau, ce qui tend à démontrer que l'acidité volatile, dans ce dernier cas, n'est pas totalement entraînée.

Il y a donc deux causes d'erreur, l'une additive, l'autre soustractive, qui se compensent sensiblement, et nous pensons que les écarts trouvés dans les dosages peuvent être considérés comme négligeables.

L'excédent d'acidité volatile qui vient d'être signalé s'observe généralement dans les vins renfermant de l'acide tartrique libre, riches en sulfates et dans lesquels on peut admettre la présence de bisulfate de potasse.

A la suite de plusieurs essais, et sans contester la possibilité de la décomposition de l'acétate ou du formiate de potasse par le bitartrate de potasse, nous croyons ces réactions limitées à des doses beaucoup plus minimes que celles citées par M. Curtel, surtout lorsqu'on ne concentre pas le vin soumis au courant de vapeur. Nous pensons aussi qu'il est possible que le bisulfate contenu dans ces vins réagisse sur le tartre en formant des dérivés tartriques, probablement des acides organiques à fonction cétonique, qui sont susceptibles de se dédoubler partiellement en aldéhyde et acide carbonique pendant la distillation.

Ainsi, en concentrant à environ 5 cc. dans le ballon de distillation 20 cc. d'une solution renfermant par litre 2 gr. de bisulfate de potasse et 2 gr. d'acide tartrique, on obtient, après le passage du courant de vapeur, 200 cc. d'un distillatum qui demandent, pour se saturer, environ 5 cc. de soude normale-vingtième, soit, en acide acétique, 0 gr. 75 par litre de solution primitive.

En répétant la même expérience sur 20 cc. d'une solution renfermant par litre 2 gr. de bisulfate et 3 gr. de tartre, les 200 cc. de liquide distillé exigent 1 cc. 2 de soude normale-vingtième, soit 0 gr. 18 par litre.

De même 20 cc. d'une solution renfermant par litre 2 gr. de bisulfate, 3 gr. de tartre et 2 gr. d'acide tartrique donnent un distillatum de 200 cc., exigeant 3 cc 5 de soude normale-vingtième, soit 0 gr. 52 par litre.

Cette hypothèse paraît être confirmée par la présence, dans le liquide distillé, d'une aldéhyde réagissant assez nettement, après concentration, sur le bisulfite de rosaniline. Dans ce cas la présence de l'acide carbonique dans le liquide distillé explique l'incertitude qu'on éprouve toujours à la fin du titrage acidimétrique en présence de la phénolphtaléine.

Quant à la cause d'erreur due à l'acide carbonique de l'eau ordinaire servant à la production de la vapeur, nous ferons remarquer qu'il est très simple de l'annuler en faisant bouillir cette eau 5 à 6 minutes avant d'admettre la vapeur sur le vin mis en expérience.

Quoique reconnaissant comme préférable, pour des dosages rigoureux, les procédés par évaporation dans le vide ou dans l'air sec, la méthode par distillation est beaucoup plus rapide et donne des résultats très suffisants dans la pratique courante des analyses.

Réaction caractéristique de la morphine,

Par M. G. Fleury.

La morphine est très sensible à l'action du bioxyde de plomb. Cette base étant dissoute, de préférence, dans l'acide sulfurique dilué, si l'on ajoute un peu d'oxyde puce et qu'on agite pendant six ou huit minutes, il se produit une faible coloration rose ; la liqueur filtrée, sursaturée par l'ammoniaque, devient brun-marron très foncé. Si, au lieu d'employer l'ammoniaque, on sature par la soude, la coloration est un peu moins intense. Aucun précipité n'apparaît. Ces phénomènes résultent de la production de l'acide protocatéchique aux dépens de la morphine.

Lefort avait déjà signalé cette coloration noire succédant à l'action de l'acide iodique sur la morphine et à l'addition d'ammoniaque ; mais il n'en a pas recherché la cause, qui est la production de l'acide protocatéchique.

Il y a un parti à tirer de ce caractère dans les recherches toxicologiques. Les réactions de la morphine sont nombreuses, il est vrai, mais, en général, elles sont fondées sur des colorations équivoques, fugaces, changeantes. Celle que je signale est, au contraire, infaillible et se maintient sans changement pendant plusieurs heures.

Lorsqu'on a à sa disposition une très petite quantité de matière, pour y rechercher la morphine, que je suppose non combinée à un acide, on en prend une parcelle dépassant un peu une tête d'épingle, qu'on place au centre d'une soucoupe. On laisse tomber une goutte d'acide sulfurique à 1/20 approximativement ; avec l'extrémité effilée d'une baguette, on agite l'alcaloïde jusqu'à ce qu'il soit dissous ; un peu de bioxyde de plomb est alors projeté sur le liquide ; on agite avec la baguette pendant six à huit minutes ; après un repos de trois à quatre minutes, le bioxyde de plomb forme un dépôt assez adhérent pour que, en inclinant la

soucoupe d'un seul côté, on puisse faire rouler une goutte de liquide clair ; on y laisse tomber une goutte d'ammoniaque, et la coloration brune apparaît aussitôt.

L'acide iodique est moins avantageux que l'oxyde puce, parce que, employé en excès, ce qui est nécessaire, il fournit un précipité blanc d'iodate d'ammoniaque.

Méthodes officielles d'analyse des engrais ;

(Examen de l'ouvrage de M. Sidersky sur ce sujet)

Par M. H. Pellet.

(Suite) (1)

Méthodes allemandes et suisses.

En Suisse, on a adopté les méthodes allemandes, d'après l'édition de 1898, publiée par le Syndicat des fabricants d'engrais de l'Allemagne.

Il est encore parlé de la méthode de dosage de l'acide phosphorique par l'urane (p. 96); on dit bien qu'elle est surannée, mais on la décrit. Pourquoi ? Surtout dans les conditions où elle est décrite, car, après le dosage de l'acide phosphorique en solution, il faut y ajouter la moitié du poids du précipité obtenu par l'ébullition en présence de l'acétate d'ammoniaque, pour avoir l'acide phosphorique total ; tout cela est bien compliqué.

Pour le traitement des matières dans lesquelles on veut doser l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque, on a un autre citrate, formule de Wagner, qui diffère de celui de Petermann et de celui de Joulie. Nous comprenons ces variations au début d'une méthode nouvelle, mais après 30 ans et plus de pratique, il nous semble facile de déduire la meilleure formule à adopter, car, de deux choses l'une : ou bien les méthodes donnent les mêmes résultats et alors on peut les unifier en n'adoptant que l'une ou l'autre ; ou bien elles donnent des résultats très différents. Dans ces conditions, il est difficile de savoir quelle est la méthode exacte et les transactions internationales peuvent donner lieu à des discussions qui n'aboutissent pas.

Nous croyons qu'il serait facile d'adopter dans tous les pays une liqueur de citrate d'ammoniaque unique et un mode opératoire uniforme, car il nous semble que les écarts faibles qu'on observe proviennent généralement de la manière de traiter la substance.

(1) Voir *Annales dé chimie analytique, 1901,* p. 372.

En France, il est recommandé de traiter la matière par le citrate à froid, et en laissant digérer pendant douze heures d'abord et ensuite encore pendant douze heures, si cela paraît nécessaire.

Nous ferons remarquer qu'il est difficile de se conformer à cette prescription, car, si l'on fait un dosage à 2 ou 3 heures de l'après-midi, il faut s'en occuper à nouveau douze heures après, soit à 2 ou 3 heures du matin, même jusqu'à 6 heures du soir, cela porte à 6 heures du matin.

C'est pourquoi il avait été question jadis de laisser digérer pendant quinze heures au minimum, ce qui paraissait plus pratique.

En Belgique, on traite pendant quinze heures à froid et une heure à 40 degrés.

En Allemagne, on traite au citrate pendant une demi-heure à 17 degrés 5, et ce, avec une agitation mécanique donnant 30 à 40 révolutions par minute.

En Allemagne, il est dit qu'il faut opérer à une température voisine de 17 degrés 5, une variation sensible de température entraînant à de grandes erreurs (page 105).

En France et en Belgique, on ne parle pas de l'influence de la température, qui doit évidemment agir dans certains cas. En effet, si, en hiver, on peut avoir facilement 15 à 17 degrés dans un laboratoire, on a facilement, en été, et dans certains pays, des liquides atteignant une température de 25 à 30 degrés.

La méthode Wagner, par suite, n'est pas non plus d'une exécution facile à ce point de vue.

L'attaque au citrate d'ammoniaque à chaud serait applicable en tout pays et en toute saison.

Le *dosage de la potasse* par la méthode allemande diffère encore des précédentes, en ce sens qu'on sèche presque complètement la masse évaporée et que la matière sèche est broyée et traitée avec de l'alcool, sans indication de richesse en alcool (page 107). On sèche à 120-130 degrés. Il faut également précipiter l'acide sulfurique lorsque la matière en contient plus de 0,5 p. 100.

Pour le dosage du fer dans les phosphates, nous ne voyons pas la méthode si rapide et si exacte de M. F. Weil au protochlorure d'étain, sans qu'on ait à employer le bichlorure de mercure, etc.

Dosage de l'azote ammoniacal. — Il est dit qu'on peut employer la soude (page 126), le lait de chaux étendu ou la magnésie calcinée, mais qu'il est préférable d'employer la soude *surtout pour un débutant.* Cela est surprenant. Ou la soude et la chaux peuvent attaquer, en certains cas, d'autres substances azotées, ou bien

cela n'est pas possible ; mais, comme il est reconnu que les alcalis autres que la magnésie dégagent de l'ammoniaque sous l'influence de l'ébullition avec des produits azotés qui ne renferment pas d'azote ammoniacal, nous ne voyons pas pourquoi le débutant aurait à choisir la soude plutôt que la magnésie, d'autant plus que, avec les alcalis forts, s'il y a des matières azotées attaquées, on ne sait pas où s'arrêter, car plus on concentre et plus il distille de l'ammoniaque.

Là encore nous préférons la méthode française, qui recommande d'utiliser la magnésie, à l'exclusion de toute autre base, et en opérant comme il convient.

A propos du *dosage d'azote* par la chaux sodée, il est curieux de voir que l'emploi de l'oxalate de chaux, pour balayer le tube par le dégagement de gaz hydrogène, n'a pas encore pénétré en Allemagne. Voilà cependant plus de 30 ans que cela se pratique chez nous, et c'est beaucoup plus facile que de casser la pointe du tube et de faire passer de l'air à travers le tube.

Pour le dosage de l'azote total en Allemagne, on emploie la méthode Jodlbauer (déjà mentionnée dans la Convention belge) et celle de Kjeldahl, combinée à la méthode Ulsch.

Le dosage de la chaux et de la magnésie dans les engrais nous paraît bien compliqué et bien long à côté des méthodes que nous utilisons et qui permettent de terminer les dosages en quelques heures, au lieu de 36 à 48 heures, comme cela est indiqué dans les Conventions allemandes (page 134).

Ce ne sont pas des méthodes qui permettent de renseigner rapidement les intéressés, qui sont toujours pressés de connaître les résultats des analyses qu'ils demandent.

Méthodes adoptées en Autriche-Hongrie.

Pour le *dosage de la potasse*, diverses précautions sont indiquées comme devant être prises, suivant qu'on a du chlorure de potassium, des sels de potasse et de magnésie, etc., des cendres de bois, du superphosphate potassique, du carbonate de potasse, etc., mais on finit toujours par l'évaporation en présence du bichlorure de platine.

Il est indiqué de prendre de l'alcool à 95°, comme en France, au lieu de 85° en Belgique. Le coefficient, pour passer du platine à la potasse, est 0,4768, au lieu de 0,4757 en France et de 0,4835 en Belgique.

Pour le *dosage de l'acide phosphorique soluble* dans le citrate d'ammoniaque, on emploie le réactif de Wagner, mais, pour la préci-

pitation du phosphate ammoniaco-magnésien, on emploie le citrate d'après la formule Maërcker et Buhring.

Or, il n'y a pas nécessité d'adopter un citrate plutôt qu'un autre. Cela dépend souvent de la présence du fer ou d'autres substances avec l'acide phosphorique. Anciennement, il était dit tout simplement d'ajouter de l'acide citrique et de l'ammoniaque successivement, jusqu'à ce que le liquide fortement alcalin ne précipite pas et d'ajouter ensuite la mixture magnésienne. Cela est plus rationnel.

Les méthodes pour le *dosage de l'azote total* ne ressemblent en rien à celles décrites dans le rapport de la Commission française, car c'est le procédé Kjeldahl, modifié par Scovall ou Desvarda, qui est utilisé et qui donne, paraît-il, aussi complètement l'azote nitrique.

Il n'est pas question de la température pour la dessiccation des différents sels de potasse.

Méthodes adoptées dans les Etats-Unis d'Amérique.

Pour le *dosage de l'eau* (page 161), on opère sur 1, 2 ou 5 gr. de matière, en chauffant à 100 degrés au bain de vapeur, jusqu'à poids constant, pour les matières ordinaires, et jusqu'à 130 degrés pour le nitrate de soude et les sels de potasse ou le sulfate d'ammoniaque.

Pour le *dosage de l'acide phosphorique*, on utilise le dosage du phosphomolybdate d'ammoniaque par la liqueur de potasse, dont 1 cc. = 1 milligr. d'acide phosphorique.

Aucune indication pour le dosage du phosphate ammoniaco-magnésien.

L'*acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque* n'est pas dosé directement ; on dose l'acide total et le soluble à l'eau, et la différence égale le soluble dans le citrate (pages 168-171).

Pour l'*azote*, on indique la méthode de Kjeldahl (page 171), mais il est dit qu'elle n'est pas applicable en présence des nitrates, ce qui a été dit aussi en France, alors qu'en Belgique, etc., c'est la méthode Kjeldahl-Jodlbauer qui est utilisée en présence des nitrates, comme en Allemagne et en Suisse.

En Autriche, c'est aussi la méthode Kjeldahl, modifiée par d'autres que Jodlbauer.

Qui a raison ?

En Amérique, on se sert de la méthode Kjeldahl, modifiée par divers, notamment par Gunning, pour pouvoir être utilisée en présence des nitrates.

Le *dosage de l'azote total* par l'oxyde de cuivre est indiqué (page 180).

Nous trouvons enfin la méthode de Ruffle très pratique (à la page 183) pour la détermination de l'azote total; mais le mélange Houzeau nous paraît plus simple.

Pour la méthode à la chaux sodée, il est dit qu'elle n'est pas applicable à la matière renfermant des nitrates (page 185).

Il y a là une observation à présenter.

S'il y a beaucoup de nitrates, on n'a évidemment pas le total de l'azote nitrique, mais, s'il y a peu d'azote nitrique, en présence de beaucoup de matières organiques, on a le total de l'azote nitrique, comme dans la terre et certains engrais peu azotés, fumiers, etc.

Pour le *dosage de la potasse*, on utilise l'alcool à 80 degrés, pour traiter le chloroplatinate de potasse et, de plus, on traite le précipité sur le filtre par une solution de chlorure d'ammonium, afin d'enlever les sulfates et les chlorures (1).

On adopte le coefficient 0,19308, pour passer du chloroplatinate de potasse à la potasse (page 194), au lieu de 0,1928 en Autriche-Hongrie, 0,1927 en Allemagne et en Suisse, 0,194 en Belgique, etc. (page 80) et 0,193 en France.

On devrait bien s'entendre sur le chiffre exact à employer.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé de destruction des matières organiques applicable à la recherche de l'arsenic et de l'antimoine. — M. DENIGÈS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 septembre 1901). — Le procédé que propose M. Denigès utilise l'action oxydante qu'exercent les sels de manganèse en milieu nitrique.

Voici, d'ailleurs, comment M. Denigès conseille d'opérer : on prend 200 gr. de substance, réduite en fragments grossiers, qu'on place dans une capsule de porcelaine de 2 litres avec 200 cc. d'AzO^3H de densité 1,39 et 5 cc. de solution de permanganate de potasse à 2 p. 100; on pose la capsule sur un disque en tôle de 2 à 3 millim. d'épaisseur, 11 à 12 centim. de diamètre et perforé, au centre, d'un orifice de 4 centim. de diamètre, et on

(1) La description générale de la méthode ne nous paraît pas très nettement formulée.

chauffe ; au bout d'un quart d'heure à une demi-heure, suivant l'état de division de la matière organique et la nature de l'organe (ce temps est un peu plus long pour les organes épithéliaux, entre autres les cheveux et les poils, qui produisent une mousse abondante), la mousse du début fait place à une ébullition tranquille ; on transvase le contenu de la capsule dans une capsule de 1 litre ; on lave la grande capsule avec 100 cc. d'AzO^3H, qu'on chauffe vers 50 à 60 degrés ; on transvase ce liquide dans la capsule de 1 litre, et on répète le même lavage avec 100 cc. d'eau tiède ; on couvre le contenu de la capsule de 1 litre d'un entonnoir de verre dont le bord atteint la naissance du bec de la capsule et dont la douille a été coupée à 1 ou 2 centim. avant son évasement, de façon à avoir une ouverture de 15 à 20 millim. ; on porte à l'ébullition tranquille, et il se dégage des vapeurs nitreuses, de l'azote et de l'acide carbonique ; on chauffe pendant un temps qui peut varier de deux à quatre ou cinq heures, jusqu'à réduction du liquide à 70 ou 80 cc. ; il faut éviter que le mélange noircisse ; si cet accident se produisait, il faudrait arrêter l'action de la chaleur et ajouter 10 à 15 cc. d'AzO^3H.

Lorsqu'on est arrivé au volume ci-dessus indiqué, on enlève l'entonnoir, et, sans laisser refroidir, on ajoute, en agitant et par filet, 100 cc. de SO^4H^2 pur ; il se dégage des vapeurs rutilantes et la masse brunit ; on ajoute alors, par mince filet, 5 cc. d'AzO^3H, qu'on verse avec une pipette au centre de la masse ; on répète quatre ou cinq fois cette affusion d'AzO^3H dans les mêmes conditions ; après la dernière addition, on chauffe pendant cinq à six minutes, pour que SO^4H^2 attaque les corps gras surnageant ; on enlève le feu et on verse encore, à trois reprises, 5 cc. d'AzO^3H, en opérant comme plus haut ; on recouvre avec l'entonnoir, et on chauffe (mais toujours sur le disque de tôle), pour produire l'ébullition de SO^4H^2 ; à partir de ce moment, on verse goutte à goutte dans la capsule, toutes les deux ou trois minutes, et à raison d'une goutte par seconde, 50 à 60 gouttes d'AzO^3H, en se servant d'un entonnoir à tige capillaire, qu'on introduit dans la douille du grand entonnoir ; on enlève cet entonnoir capillaire après chaque addition ; après qu'on a fait de dix à quinze additions (et même davantage pour les viscères très gras), le mélange passe au jaune rougeâtre et même au jaune clair ; on évapore jusqu'à ce qu'on obtienne de 10 à 15 cc. de résidu, et, pendant cette évaporation, on verse de nouveau, à quatre ou cinq reprises, 50 à 60 gouttes d'AzO^3H, en se servant de l'entonnoir capillaire ; on laisse refroidir ; on additionne le résidu de 100 cc. d'eau ; il se dégage généralement des vapeurs nitreuses provenant de la destruction d'un acide azoto-sulfurique formé pendant l'évaporation ; on fait bouillir, et on ajoute une quantité d'eau suffisante pour avoir un volume égal à dix fois celui du résidu acide ci-dessus obtenu.

On a ainsi un liquide incolore, retenant intégralement l'arsenic et l'antimoine contenu dans les matières détruites, ainsi que M. Denigès s'en est assuré.

Souvent le liquide tient en suspension un résidu minéral cristallin, ordinairement formé de sulfate de chaux ou de sulfate ferrico-calcique (ce qui arrive pour le foie et la rate) ; si ces résidus minéraux sont abondants, on les sépare par filtration sur un tampon de ouate ; sinon, on peut introduire le mélange tel quel dans l'appareil de Marsh.

Pour faire les opérations ci-dessus indiquées, il est indispensable de placer les capsules sous une hotte à fort tirage.

Le procédé de M. Denigès permet de détruire la molécule cacodylique, qui, comme on le sait, est extrêmement résistante. Dans ce cas, lorsqu'on est arrivé à la réduction du volume à 10 à 15 cc., on ajoute 5 à 6 gr. de nitrate de potasse pur, et on chauffe jusqu'à élimination des vapeurs nitreuses ; on laisse refroidir et on reprend par 100 cc. d'eau sulfurique bouillante, et on laisse refroidir après dissolution complète. En procédant ainsi avec de la viande de cheval additionnée d'un poids donné de cacodylate de soude, M. Denigès a retrouvé en totalité l'arsenic théorique, soit par la méthode à l'anneau, soit par celle à l'argent, et cela, sans qu'il se soit produit d'odeur alliacée.

Titrage des persulfates alcalins par l'iodure de potassium. — MM. IMBERT et MOURGUES (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'août 1901). — Le procédé de titrage des persulfates alcalins à l'aide de l'iodure de potassium repose sur les propriétés que possèdent ces persulfates de mettre en liberté de l'iode, qu'on dose au moyen de l'hyposulfite de soude.

M. Rupp a prétendu que la réaction n'est complète qu'au bout de deux heures, mais M. Moreau (1) a constaté qu'elle se produit immédiatement, si l'on a soin d'opérer en présence d'un grand excès d'iodure de potassium.

Il est bon de faire remarquer que les recherches de M. Moreau ont principalement porté sur le persulfate d'ammoniaque, qui est moins stable que le persulfate de soude et le persulfate de potasse.

MM. Imbert et Mourgues, dans le but de contrôler la valeur de ce procédé, ont commencé par préparer du persulfate de potasse, qu'il est facile d'obtenir pur. Les persulfates de soude qu'on trouve dans le commerce ne pouvaient convenir pour leurs essais, attendu qu'ils renferment généralement du persulfate d'ammoniaque, ce qui résulte de ce que ce dernier sel sert à préparer le persulfate de soude ; lorsqu'on ajoute de la soude au persulfate d'ammoniaque, dans le but de déplacer le gaz ammoniac, on

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 214.

constate que, si la quantité de base alcaline est exactement suffisante pour ce déplacement, l'ammoniaque ne disparaît pas complètement, même avec l'aide de la chaleur ; le liquide prend une réaction acide au tournesol, et, à partir de ce moment, l'ammoniaque restant en solution ne peut plus être mise en liberté.

Même en décomposant le persulfate d'ammoniaque par la baryte et précipitant celle-ci par le sulfate de soude, on n'obtient pas encore un déplacement complet de l'ammoniaque.

A cause de la différence qui existe entre la solubilité du persulfate de potasse et celle du persulfate d'ammoniaque, on peut obtenir le premier de ces deux sels à l'état de pureté, ainsi que nous le disions plus haut ; il suffit d'ajouter une solution concentrée de potasse à une solution saturée de persulfate d'ammoniaque ; on obtient des cristaux de persulfate de potasse, qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'eau froide.

Le persulfate de potasse ainsi préparé ne précipite pas par les sels de baryum ; MM. Imbert et Mourgues ont dosé l'acide persulfurique dans ce persulfate ; pour cela, ils en ont dissous 0 gr. 20 dans une solution de chlorure de baryum additionnée d'HCl, et ils ont porté le mélange à une température voisine de l'ébullition ; le persulfate de potasse s'est décomposé, et il s'est formé du sulfate de baryte, d'après l'équation suivante :

$$S^2O^8K^2 + 2BaCl^2 = 2KCl + 2SO^4Ba + 2HCl + O$$

qui montre qu'une molécule de persulfate de potasse correspond à une molécule de sulfate de baryte. Ils ont séché et pesé le sulfate de baryte obtenu, et ils ont constaté, dans les deux essais qu'ils ont faits, que le poids de ce sulfate de baryte correspondait à 0 gr. 20 et 0 gr. 199 de persulfate de potasse. Ces résultats prouvaient la pureté du persulfate de potasse employé.

Possédant un persulfate pur, MM. Imbert et Mourgues ont expérimenté, sur ce sel, le procédé de titrage par l'iodure de potassium, et, pour plus d'exactitude, ils ont dosé l'iode mis en liberté par une solution d'hyposulfite de soude titrée pondéralement par précipitation d'un volume déterminé de liqueur au moyen du nitrate d'argent.

MM. Imbert et Mourgues ont alors constaté que, en opérant à la température ordinaire et en présence d'un grand excès d'iodure de potassium, comme le recommande M. Moreau, le persulfate de potasse n'est pas intégralement décomposé ; l'écart entre les chiffres trouvés et les chiffres théoriques est d'environ 5 p. 100 ; cet écart est à peu près le même si l'on opère en solution neutre ou en solution acidifiée par SO^4H^2 ; l'addition de SO^4H^2 ne présente donc aucun avantage ; elle présente même l'inconvénient de mettre en liberté une certaine quantité d'iodure aux dépens de l'acide iodhydrique formé, ou, si l'iodure est un peu oxydé, aux dépens des acides iodique et iodhydrique.

On ne saurait invoquer, pour expliquer la faiblesse des résultats, l'altération du persulfate de potasse, attendu que ce sel avait conservé la propriété de ne pas précipiter par le chlorure de baryum.

Dosage acidimétrique et alcalimétrique des persulfates. — MM. IMBERT et MOURGUES (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'août 1901). — Le procédé à l'iodure de potassium ne donnant pas de résultats exacts, MM. Imbert et Mourgues proposent de recourir à une méthode basée sur un fait depuis longtemps observé par M. Berthelot, à savoir que le persulfate de baryum est neutre aux réactifs colorants (tournesol et phénolphtaléine) ; si l'on ajoute à une solution de persulfate alcalin (exception faite du persulfate d'ammoniaque) du chlorure de baryum ou, de préférence, de l'azotate de baryte, il se produit une décomposition d'après l'équation suivante :
$S^2O^8M^2 + 2(AzO^3)^2Ba + H^2O = 2SO^4Ba + 2AzO^3H + 2AzO^3M + O$
d'après laquelle, pour 1 molécule de persulfate, 2 molécules d'AzO^3H sont mises en liberté. Par suite, il suffit de doser acidimétriquement cet AzO^3H pour en déduire la richesse du sel mis en expérience.

MM. Imbert et Mourgues ont appliqué cette méthode de dosage au persulfate de potasse qui avait servi au dosage pondéral à l'état de sulfate de baryte mentionné dans l'article précédent ; ils ont pris 0 gr. 20 de ce persulfate de potasse, neutre aux réactifs colorants, et l'ont dissous dans 20 cc. d'eau distillée ; la solution a été introduite dans un ballon et additionnée d'une quantité d'azotate de baryte un peu supérieure à celle exigée par l'équation ci-dessus ; le ballon, fermé par un bouchon donnant passage à un tube taillé en biseau à son extrémité inférieure, renflé en boule un peu au-dessus du bouchon et terminé, à sa partie supérieure, en pointe effilée, a été maintenu pendant six heures à une température de 70 à 80 degrés ; ce temps écoulé, il s'est formé un précipité de sulfate de baryte insoluble, surmonté par une liqueur limpide, dont l'acidité a été titrée, en présence de la phénolphtaléine, au moyen d'une liqueur alcaline contenant 5 gr. 317 de potasse par litre ; deux essais ont donné des résultats correspondant à 0 gr. 202 de persulfate de potasse, c'est-à-dire à des chiffres entachés d'une légère erreur par excès, ce qui tient à ce que, pour obtenir la coloration de l'indicateur, on est obligé de dépasser la neutralisation de la liqueur.

Ce procédé peut être transformé en méthode alcalimétrique ; si, dans une solution de persulfate alcalin autre que le persulfate d'ammoniaque, on ajoute un excès de base alcaline, le persulfate se décompose d'après l'équation suivante :

$$S^2O^8M^2 + 2KOH = SO^4M^2 + SO^4K^2 + H^2O + O$$

et il suffit de titrer l'excès de base après transformation du persulfate. La solution alcaline employée par MM. Imbert et Mourgues est la même que celle dont ils se servent pour l'essai acidimétrique, et la liqueur acide employée pour pratiquer le dosage alcalimétrique est préparée avec 4 gr. 847 d'acide sulfurique par litre. Deux essais leur ont donné des résultats correspondant à 98,80 et 99,12 pour 100 de la quantité de persulfate de potasse mise en œuvre.

L'essai acidimétrique n'est pas applicable au persulfate d'ammoniaque parce que l'azotate ou le chlorhydrate d'ammoniaque qui prend naissance dans la réaction se décompose par la chaleur en ammoniaque qui se dégage et en HCl ou AzO^3H ; quant à l'essai alcalimétrique, il ne convient pas davantage, à cause de l'action des bases fixes sur les sels ammoniacaux ; on est alors obligé de recourir au dosage pondéral.

Dosage de l'iode dans les tissus et glandes de l'organisme. — MM. SCHLAGDENHAUFFEN et PAGEL (*Union pharmaceutique* de novembre 1900). — Pour déceler l'iode dans les composés organiques, on suit assez généralement la méthode de Rabourdin, qui consiste à faire fondre la matière avec la potasse caustique, à décomposer, par l'acide nitrique nitreux, l'iodure alcalin qui s'est formé, à reprendre par l'eau, à traiter la solution aqueuse par le chloroforme, qui dissout l'iode et se colore plus ou moins, et à comparer la teinte avec une liqueur type de titre déterminé.

M. Schlagdenhauffen et Pagel ont constaté que les solutions chloroformiques obtenues par eux avec des poids égaux de glande thyroïde ne présentaient pas toujours des teintes identiques, et ils en ont conclu que la méthode ne pouvait être considérée comme rigoureusement exacte.

Pour rechercher la cause de ces inexactitudes. ils ont préparé des solutions chloroformiques d'iode de titre connu, qu'ils ont additionnées d'AzO^3H, et ils ont alors constaté que les teintes variaient suivant l'intensité de la lumière ; une solution contenant 1/10 de milligr. d'iode pour 5 cc., exposée en plein soleil, se décolorait instantanément. tandis que, dans un endroit moins vivement éclairé, la décoloration ne se produisait qu'au bout d'une à deux minutes.

Si les solutions sont plus concentrées (1/2 ou 1 milligr. pour 5 cc.), la décoloration est plus lente et incomplète, et elles restent jaunes au lieu de devenir incolores.

Si l'on vient alors à agiter le liquide avec 1 ou 2 volumes d'eau, la teinte violette ou rosée reparaît, ce qui prouve que l'acide nitrique n'a pas oxydé la totalité de l'iode pour le transformer en acide iodique.

Plus tard, on a substitué le sulfure de carbone au chloroforme,

et l'on doit considérer cette substitution comme très avantageuse; d'abord, une solution sulfocarbonique d'un poids d'iode déterminé a une teinte plus intense qu'une solution chloroformique du même titre; d'autre part, AzO^3H ajouté à des solutions même très diluées (1/20, 1/40, 1/80 de milligr. pour 5 cc.) n'y produit pas de décoloration sensible, même en plein soleil; il y a, néanmoins, oxydation partielle de l'iode, car, en agitant les solutions avec de l'eau, on voit la couche inférieure reprendre sa couleur rose ou violacée primitive; ce phénomène est très appréciable lorsqu'on opère sur des solutions plus colorées.

En remplaçant le chloroforme par le sulfure de carbone, on évite donc une cause d'erreur; mais une autre précaution doit être prise, si l'on veut se placer dans des conditions permettant d'obtenir des résultats aussi exacts que possible; on pourrait croire qu'il y a avantage, s'il s'agit, par exemple, de doser l'iode dans les glandes thyroïdes, à traiter un poids assez considérable (10 ou 15 gr.), de manière à avoir des liquides plus colorés; il est préférable de ne pas opérer sur une quantité supérieure à 1 ou 2 gr. Si l'on traite une quantité plus considérable, on se trouve, en faisant fondre la glande avec un alcali et du nitre, dans des conditions très favorables à la formation de ferrocyanure de potassium ou de cyanure de potassium. S'il s'est formé du ferrocyanure de potassium, on voit, en agitant avec l'eau distillée acidulée le liquide provenant du traitement de la masse fondue, se produire un précipité de bleu de Prusse qui gêne lorsqu'on ajoute le sulfure de carbone.

S'il s'est formé du cyanure de potassium, SO^4H^2 ajouté pour décomposer le restant du nitrate de potasse met aussi en liberté de l'acide cyanhydrique, et la coloration due à l'iode disparaît, à cause de la production simultanée d'iodure de cyanogène et d'acide iodhydrique; on est alors porté à conclure, à tort, à l'absence d'iode. Il est vrai que ce défaut de précision se révèle également lorsque les opérations ne sont effectuées que sur 1 ou 2 gr. de matière, mais ce que MM. Schlagdenhauffen et Pagel ont eu l'intention de montrer, c'est que le résultat obtenu est plutôt moins exact en traitant une quantité de glande plus considérable.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sels de nickel et de cobalt, réactifs des substances réductrices. — M. SOLLMANN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1901). — Au lieu des sels de cuivre, l'auteur recommande l'emploi des sels de cobalt et de nickel pour la recherche des sucres, des

aldéhydes et des gommes. Avec une solution de nickel vert-pomme, il se produit une coloration jaune-serin ; avec une solution vert-bleu de cobalt, une coloration brun-rouge. Un excès de réactif n'empêche pas la réaction, qui se produit dès qu'on chauffe.

L'auteur ne croit pas que l'emploi de ces sels, tout au moins ceux de cobalt, offre un avantage sur les sels de cuivre, surtout pour la recherche du sucre dans l'urine, attendu que l'urine, à l'état normal, donne déjà des changements de coloration avec les sels de cobalt. C. F.

Sur un succédané de la céruse. — M. WILLENZ (*Bull. de l'Association belge des chimistes*, 1901, p. 230). — Le produit que préconise M. Willenz, en remplacement de la céruse, est le sulfate de plomb préparé par le procédé Macdonald.

Ce procédé consiste à faire passer un courant modéré d'air ou d'oxygène à travers une couche de galène fondue, placée dans un convertisseur à revêtement interne basique.

Il se produit la réaction suivante :

$$2PbS + O^2 = PbS^2O^2 + Pb$$

Le plomb métallique reste dans le convertisseur, tandis que la combinaison PbS^2O^2, qui est volatile, s'échappe sous forme de vapeur. Cette vapeur est reçue dans une chambre d'oxydation appropriée, où l'oxydation se poursuit et donne :

$$PbS^2O^2 + O^4 + PbSO^4 + SO^2$$

Le sulfate de plomb ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre épaisse, très lourde, d'un blanc pur. Examiné au microscope, il est tout à fait amorphe et n'exerce aucune action sur la lumière polarisée ; il est, en d'autres termes, entièrement opaque et renvoie totalement les rayons lumineux qu'il reçoit.

Pour se rendre compte si ce nouveau produit était dangereux, M. Willenz a fait des essais pour voir s'il était dissous par la sueur, la salive et le suc gastrique. Tous les résultats qu'il a obtenus ont été entièrement négatifs.

M. Willenz a ensuite comparé le sulfate de plomb et la céruse au point de vue de la facilité avec laquelle ils peuvent s'altérer. Or, tandis que la céruse noircit rapidement en présence de l'hydrogène sulfuré, le sulfate de plomb conserve sa couleur.

M. Willenz a également comparé la manière dont se comportent, en présence des divers agents d'altération, la céruse et le sulfate de plomb, et il arrive finalement à cette conclusion que le sulfate de plomb amorphe, préparé par le procédé Macdonald, est un très bon succédané de la céruse.

Recherche du chlore. — M. H. NICHOLS (*American chemical Journal*, 1901, p. 315). — Un morceau de papier non encollé, imbibé avec une solution de chlorure de cobalt, devient bleu quand on le chauffe ; avec le bromure ou l'iodure de cobalt, on obtient, dans les mêmes conditions, une coloration verte ; avec le nitrate de cobalt, on obtient une coloration rose, qui se fonce de plus en plus pour devenir noirâtre.

Les autres sels de cobalt imbibant un papier ne donnent aucune coloration bleue ou verte quand on les chauffe à une température inférieure à celle de la carbonisation du papier.

Un papier imbibé d'une solution de nitrate de cobalt et d'un chlorure soluble se comporte, à la chaleur, comme s'il était simplement imprégné de chlorure du cobalt.

C'est sur ces différentes réactions que l'auteur a établi un nouveau mode d'essai pour la recherche du chlore, et cette opération peut se conduire très aisément avec le matériel employé pour les essais au chalumeau.

On opère de la façon suivante : l'échantillon est pulvérisé et mélangé avec une ou deux fois son volume de bisulfate de potasse ; on place ce mélange dans un tube fermé par un bout ; on imbibe un papier à filtre avec une solution de nitrate de cobalt et on place ce papier ainsi préparé à l'intérieur du tube ; on chauffe le mélange jusqu'à fusion, et, sous l'influence de HCl et SO^4H^2 qui se dégagent, le papier devient bleu s'il existe des chlorures. Dans le cas de bromures ou d'iodures, la coloration est verte. Lorsque la proportion de chlore est très faible, le papier prend une légère teinte verdâtre, mais celle-ci est toujours bien différente de celle donnée par les bromures, qui est *jaune-verdâtre*.

Lorsqu'il existe ensemble des chlorures et des bromures, le papier devient bleu au début (*réaction des chlorures*), puis il tourne lentement au vert (*réaction des bromures*). S'il n'existe, au contraire, que de très faibles quantités de brome en présence des chlorures, la coloration finale du papier est bleu-verdâtre. En général, l'essai est beaucoup plus délicat pour les bromures que pour les chlorures.

Lorsqu'on veut rechercher les chlorures dans une solution, on imprègne de celle-ci un papier à filtrer ; puis on verse dessus quelques gouttes d'une solution de nitrate de cobalt ; on fait sécher et on chauffe. Si la coloration bleue se produit, on peut en conclure que la solution contient des chlorures. H. C.

Sur la présence et la détermination de l'acide lactique dans les vins. — M. R. KUNZ (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs*, 1901, p. 673). — Dans la détermination de l'acidité du vin, il est d'usage de doser le bitartrate de potasse, l'acide tartrique, les acides totaux et les acides volatils.

Si l'on détermine, en outre, la proportion d'acide succinique, et si l'on retranche de l'acidité totale la somme de toutes les acidités fixes et volatiles (le tout calculé en acide tartrique), on constate qu'il existe encore dans le vin une forte proportion d'acides fixes dont la nature n'a pas été définie. On avait admis jusqu'ici que cette acidité était due surtout à l'acide malique.

L'auteur, après avoir fait des recherches dans ce sens, conclut que la proportion d'acide malique renfermée dans le vin est des plus minimes. Ses recherches l'ont conduit à admettre que l'acide fixe resté indéterminé jusqu'ici est l'acide lactique. Suivant lui, l'acide lactique inactif de fermentation serait contenu normalement dans les vins de toute provenance, et sa proportion dépasserait, dans certains cas, la totalité de tous les autres acides réunis. L'opinion admise jusqu'ici que l'acide lactique ne se rencontre que dans les vins malades ou avariés est réfutée par l'auteur, car il a rencontré cet acide dans les crus les plus estimés.

Le procédé imaginé par l'auteur, pour mettre ces faits en évidence, repose sur les constatations suivantes :

1° L'acide lactique peut être extrait de ses solutions aqueuses par l'éther ;

2° Le même acide n'est pas entraîné par la vapeur d'eau ;

3° Le lactate de baryte est soluble dans l'alcool d'une concentration déterminée.

Mode opératoire. — On évapore au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, 200 cc. de vin, qu'on a rendu légèrement alcalin par l'addition d'hydrate de baryte en poudre. On chauffe jusqu'à réduction du volume primitif aux deux tiers. Après refroidissement du liquide, on transvase dans un ballon gradué de 200 cc. et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait. On agite vivement et on filtre. On prend 150 cc. du liquide filtré, qu'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Pour faciliter l'évaporation, on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique, qui précipite la totalité de la baryte. On ajoute au liquide sirupeux, après refroidissement, un excès de SO^4H^2 étendu, puis on verse la liqueur avec le précipité dans le récipient de l'appareil extracteur de Schacherl. Cet appareil, en usage chez l'auteur depuis de longues années, fonctionne d'une façon parfaite, mais, comme il n'est pas très répandu, nos lecteurs nous sauront gré d'en donner la description complète (figure 1).

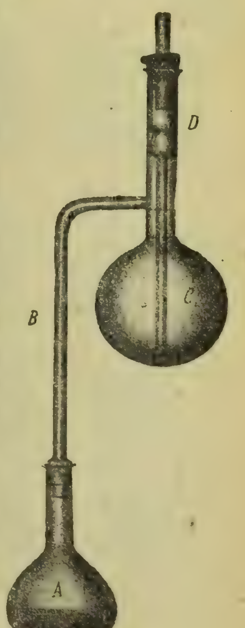
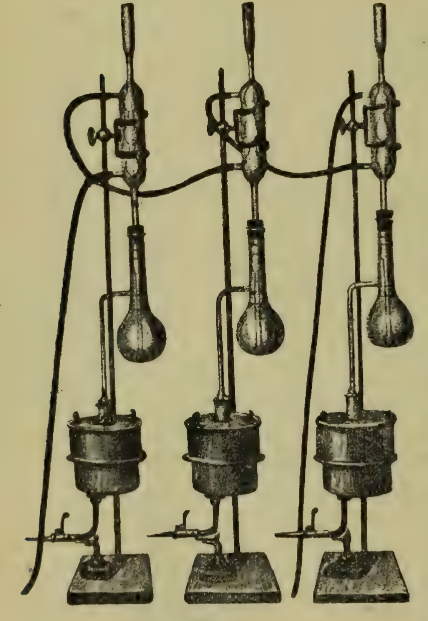


Fig. 1

On verse dans le ballon C le liquide dont on se propose de faire l'extraction. Le liquide doit remplir le ballon jusqu'au col ; s'il n'en était pas ainsi, on ajouterait de l'eau pour compléter le volume. L'endroit où doit s'arrêter le liquide est marqué par un trait (naissance du col). Le liquide extracteur se trouve dans un ballon A, qui plonge dans un bain-marie. La vapeur qui se dégage monte dans le tube B et se rend au réfrigérant à reflux en passant dans l'espace compris entre l'entonnoir D et le col du ballon C. Arrivée au réfrigérant, la vapeur se condense et le liquide condensé s'écoule dans l'entonnoir D. Dès que le liquide a atteint une hauteur convenable dans le tube de l'entonnoir, il vient perler au fond du ballon, traverse la solution aqueuse et monte à la surface ; dès que le liquide extracteur a atteint l'embouchure du tube B, il reflue dans le ballon A. L'extraction se fait ainsi d'une façon fort régulière. La durée de l'opération dépend du degré de solubilité du corps à extraire.

La figure 2 montre une série d'appareils extracteurs tels qu'on les dispose dans la pratique.


Fig. 2

Un rodage bien fait permet de faire communiquer le tube B avec le ballon A, en permettant un bouchage parfait. On évite ainsi l'inconvénient du bouchage au liège.

Le liquide extracteur dont on se sert, dans le cas de l'acide lactique, est l'éther. L'extraction est terminée au bout de 18 heures.

On verse alors, dans le petit ballon A, environ 30 cc. d'eau, et on évapore l'éther au bain-marie, en ayant soin d'agiter de temps à autre. On verse ensuite la solution aqueuse dans le petit ballon d'un appareil à distiller (fig. 3) et on fait passer un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que le volume d'eau recueilli ait atteint de 600 à 800 cc. Dans ces conditions, la totalité des acides volatils a été entraînée.

Le liquide qui reste dans le ballon est transvasé dans une capsule en porcelaine, et, après addition d'une goutte de phtaléine du phénol, on ajoute un léger excès d'hydrate de baryte en poudre.

Dans le cas où la réaction alcaline persisterait au bout de 15 minutes d'évaporation au bain-marie, on ferait passer un courant d'acide carbonique. On réduit le volume par l'évaporation jusqu'à 10 cc. On les verse dans un ballon jaugé de 150 cc.; on lave avec 40 cc. d'eau et on complète le volume avec de l'alcool à 95°. On agite et on filtre. On prélève 100 cc. du liquide filtré, qu'on évapore dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé.

On verse le résidu dans un vase en verre ; on rend légèrement acide par HCl et on précipite à chaud par le sulfate de soude.

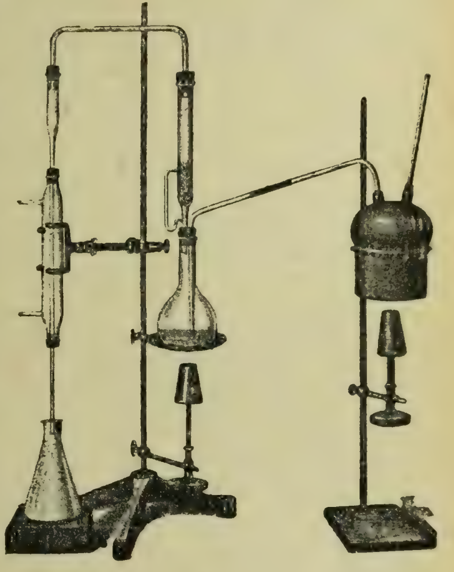


Fig 3.

Comme le liquide ainsi traité ne renferme que du lactate de baryte, on peut, d'après le poids du sulfate de baryte, calculer le poids d'acide lactique correspondant à la baryte.

On a ainsi la proportion d'acide lactique renfermée dans 100 cc. de vin.

L'auteur a contrôlé sa méthode en opérant sur des solutions d'acide lactique qu'il avait lui-même préparées. Dans ce but, il s'est servi d'acide lactique du commerce, et il a constaté que ce dernier renferme une certaine quantité d'anhydride lactique.

Lorsqu'on voudra répéter les expériences de l'auteur, il faudra, avant tout, déterminer l'acidité par titrage direct, puis l'anhydride par saponification. On répétera la même opération pour l'acide lactique extrait à l'éther. En effet, pendant l'extraction, une partie de l'acide lactique se transforme en anhydride lactique.

L'extraction de l'acide lactique par l'éther n'est jamais complète, mais, pratiquement, les résultats sont suffisamment exacts.

50 cc. d'une solution d'acide lactique ont demandé :

Pour la neutralisation	10 cc. de NaOH $\frac{N}{2}$
Pour saponifier l'anhydride.	3,3 —
	13,3 cc. = 0 gr. 5985 d'acide lactique

Après 18 heures d'extraction :

Pour la neutralisation	11,3 de NaOH $\frac{N}{2}$	
Pour saponifier l'anhydride.	1,3 —	
	12,6 cc. = 0 gr. 5670 d'acide lactique	
	Différence — 0 gr. 0315	

Après 28 heures d'extraction :

Pour la neutralisation	10,6 de NaOH $\frac{N}{2}$	
Pour saponifier l'anhydride.	2,2 —	
	12,8 cc. = 0 gr. 5760 acide lactique	
	Différence — 0 gr. 0225	

J. W.

Huile de graines de tomates. — M. L. BATTAGLIA (*Ann. Soc. chim. Milan*, 1901, p. 127). — Cette huile présente la composition suivante :

Eau	0,36 p. 100
Indice d'iode (Hubl).	106,90
— — des acides gras . . .	112
Acides gras insolubles (Hehner). .	95,10 p. 100
— — (Reichert Meissl). . .	18cc 93 d'alcali décinormal.

Indice de saponification (Kœrstoffer) : 190 milligr. 4 de potasse par gramme d'huile.

Acidité : 4 cc. 7 de solution alcaline décinormale par gramme d'huile.

Indice de réfraction = 1,473

Poids spécifique à 15 degrés : 0,922

Lécithine : 2,303 p. 100.

Cette huile renferme de la cholestérine, de l'oléine, de la linoléine, de la myristine et de la stéarine. A. D.

Sur l'huile de haricots. — M. TH. KOSUTANY (*Biedermanns Centralblatt*, 1901, n° 8, p. 549, d'après *Landw. Versuchstationen*, 1900, p. 463). — L'huile a été extraite par l'éther dans un appareil Soxhlet et desséchée complètement sur l'acide sulfurique concentré. L'huile de haricots ainsi obtenue est d'une couleur jaune clair et ressemble à l'huile d'olives pure. Quand l'huile est abandonnée pendant un certain temps à la température ordinaire, il s'en sépare un précipité blanc, vraisemblablement constitué par de la tripalmitine et de la tristéarine ; l'huile elle-même brunit, probablement par suite de l'action oxydante de l'air. Desséchée à 100 degrés, l'huile de haricot prend une teinte

foncée, et il s'en précipite une masse résineuse, qui a été reconnue à l'analyse pour du soufre mélangé de lécithine.

L'examen chimique a donné les chiffres suivants :

Poids spécifique	0.9670
Indice de Hehner.	78.5
Indice de Reichert-Meissl	2.46
Indice de saponification d'après Körtsdorfer . .	135.4
Indice d'iode d'après Hübl.	119.9
Réfraction à 25 degrés	81.5
Réfraction à 40 degrés	72.5
Réfraction des acides gras insolubles à 40 degrés.	69.0

E. S.

Réaction très sensible de la caféine. — M. ARCHETTI (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1901, p. 415). — On porte à l'ébullition une solution de ferricyanure de potassium dans AzO^3H avec le liquide à examiner, et on dilue avec un peu d'eau ; en présence de la caféine ou de l'acide urique, il se sépare du bleu de Berlin.

C. F.

Amidon soluble. — M. B. BELLMAS (*Pharmac. Centralhalle*, 1901, p. 440). — L'auteur prépare cette modification de l'amidon en traitant l'amidon, pendant 12 à 14 heures, à la température de 50 à 55 degrés, par SO^4H^2 à 1,5 p. 100 ; le produit obtenu se dissout complètement dans l'eau bouillante, comme dans la lessive de soude à 2 p. 100.

C. F.

Dosage de l'alcalinité dans les produits sucrés. — M. BRESLER (*Deutsch. d. Zuckerindustrie*, 1901, p. 1497). — On n'a pas encore pu trouver un indicateur qui puisse servir à déterminer sûrement l'alcalinité ou l'acidité des produits de sucrerie ; cela tient surtout à la présence de certains corps, tels que l'asparagine ou la glutamine, dont les fonctions ne sont pas révélées d'une manière concordante par les indicateurs et qui varient avec la température. L'auteur recommande la méthode iodométrique. La solution sucrée est additionnée d'une quantité connue de SO^4H^2 titré ; on fait bouillir, et, après refroidissement, on titre par l'iode l'acidité restante. Pour cela, on ajoute 5 cc. d'une solution d'iodure et d'iodate de potassium et quelques gouttes de solution d'amidon ; on titre, à la température ordinaire, la quantité d'iode mise en liberté par une solution N/20 d'hyposulfite de sodium. La solution iodurée contient 24 gr. d'iodure et 4 gr. d'iodate de potassium pour 100 cc. d'eau. Le titre de la liqueur est établi de la manière classique, au moyen de l'acide arsénieux.

Pour la préparation de la solution d'amidon, l'auteur recommande le procédé suivant : 2 gr. d'empois d'amidon sont solubilisés à l'autoclave à 150 degrés, et la solution obtenue est additionnée de 20 gr. de chlorure de zinc et d'une solution d'iodure de zinc (1 gr. de poudre de zinc et 2 gr. d'iode broyés dans 10 gr. 3 d'eau) ; on amène à 1 litre et on filtre. E. S.

Dosage de la formaldéhyde. — M. PESKA (*Chemiker Zeit.*, 1901, p. 743). — Depuis que la formaldéhyde est devenue un produit commercial très recherché, le besoin d'une méthode de dosage convenable s'est fait sentir. Le plus ancien procédé est celui de Legler (1), qui est basé sur la transformation quantitative de l'aldéhyde formique en hexaméthylènetétramine sous l'influence de l'ammoniaque, d'après la réaction suivante :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6H^2O$$

Habituellement, voici comment se pratique cet essai : on place dans un verre 5 gr. de solution de formaldéhyde avec 50 cc. d'ammoniaque normale, et on maintient le tout pendant une heure environ dans un endroit tiède ; on rend alors la liqueur acide par un volume connu de solution normale d'acide chlorhydrique, et on titre l'excès d'acide par la solution ammoniacale normale.

L'auteur critique ce mode opératoire, qui, d'après lui, donne des résultats inexacts. On sait, en effet, que l'hexaméthylènetétramine se retransforme, sous l'influence des acides libres, en formaldéhyde et en sel ammoniacal :

$$(CH^2)^6 Az^4 + 6H^2O + 2SO^4H^2 = 2[SO^4(AzH^4)^2] + 6CH^2O.$$

De plus, le titrage de l'excès d'acide par l'ammoniaque n'est pas rigoureux (et c'est la critique la plus vive que l'auteur adresse au procédé de Legler), parce que l'emploi des divers indicateurs ne permet pas de saisir nettement le moment de la neutralité.

La méthode iodométrique indiquée par Romijn (2) est beaucoup plus certaine. Elle est basée sur la transformation de l'aldéhyde formique en acide formique par l'iode en excès en solution alcaline :

$$CH^2O + I^2 + H^2O = CO^2H^2 + 2HI.$$

L'iode en excès n'exerce aucune influence ni sur le formiate de soude formé, ni sur l'alcool méthylique éventuellement obtenu. La méthode n'est toutefois exacte que si la solution d'aldéhyde formique ne renferme ni alcool éthylique, ni acétone, ni acétal,

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 210.
(2) Voir *Annales de chimie analytique, 1898*, p. 209.

qui donneraient naissance, dans ces conditions, à de l'iodoforme. L'auteur, qui, depuis longtemps, utilise ce procédé, n'a jamais trouvé, entre deux opérations, des différences sensibles. Il pratique ce dosage de la façon suivante :

5 gr. de formaldéhyde sont préalablement étendus d'eau à 500 cc. ; il prend 5 cc. de cette solution, qu'il place dans un vase bouché avec 20 cc. de solution N/10 d'iode et 5 cc. de soude normale ; il laisse le tout reposer pendant 15 minutes ; il rend la solution acide par 5 cc. d'acide normal, et il titre l'excès d'iode par l'hyposulfite N/10 ; 1 cc. de solution d'iode correspond à 0.0015 d'aldéhyde formique. On peut aussi multiplier par 3 le nombre de cc. de solution d'iode employés pour avoir directement le pourcentage de la solution en formaldéhyde.

L'auteur ne pense pas qu'il soit nécessaire de s'arrêter aux méthodes de dosages indiquées par Blank et Finkerbeiner (1), par Klar (2) et par Clowes-Tollens (3), qui, suivant lui, ne peuvent être préférées à la méthode iodométrique.

C. F.

Détermination de la composition des papiers d'après leur teneur en pentosanes. — M. E. KROBER (*Journal für Landwirtschaft*, T. 49, 1901, p. 14). — Partant de ce fait que la cellulose presque pure, comme, par exemple, le papier de chiffons, ne donne que très peu de furfurol, Rimbach a cherché à utiliser le dosage des pentosanes pour la recherche quantitative du bois dans le papier. La préparation de bois employée pour la fabrication du papier vient d'essences (la plupart du temps du sapin) dont les teneurs en pentosanes, d'après Rimbach, n'offrent pas de grandes variations. Rimbach y a trouvé de 11,14 à 12,91 p. 100 de pentosanes ; Kröber de 11,93 à 12,24 p. 100 rapportés à la matière sèche, cendres déduites. Rimbach a admis, comme chiffre moyen, 12 p. 100. L'auteur a soumis à la distillation différentes matières premières de la fabrication du papier et il prend les valeurs moyennes suivantes :

	Pentosanes dans la matière sèche, cendres déduites.
Bois.	12 p 100
Coton	1 —
Cellulose sodique (natroncellulose).	6 —
Cellulose sulfitique (sulfitcellulose).	7 —

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1899*, p. 176.
(2) *Zeitz. f. analyt. Chemie*, 1896, 35, p. 116.
(3) *D. Chem. Gesel. Ber.*, 1899, 32, p. 2841.

La paille, qui est aussi fréquemment employée, contient jusqu'à 26,76 p. 100 de pentosanes. Pour le bois, il serait plus exact d'exprimer le résultat en xylane, mais, pour une comparaison plus facile, on l'exprime en pentosanes.

Quand on a en mains les éléments qui ont servi à fabriquer le papier examiné, on peut dire d'une manière assez exacte dans quelles proportions les matières premières ont été employées. Si, au contraire, on doit déduire cette proportion en admettant les moyennes, le résultat sera moins certain. car, pour le bois, par exemple, la teneur en pentosanes subit d'assez notables variations avec les différentes essences qui peuvent servir à la préparation du papier.

Le problème devient tout à fait insoluble, si l'on emploie plus de deux matières premières, car le dosage des pentosanes ne donne pas assez d'éléments pour résoudre une équation de trois inconnues et plus. L'auteur donne l'analyse de différents papiers; ceux-ci contiennent toujours d'assez grandes quantités de pentosanes, ce qui montre que les succédanés des chiffons remplacent ceux-ci de plus en plus. E. S.

Production de la solanine par des bactéries. — M. R. WEIL (*Biedermanns Centralbl.*, 1901, p. 645, suivant *Archiv. für Hygiene*, 1901, p. 330). — A la suite d'une intoxication générale d'hommes de troupe, on examina les pommes de terre qui servaient à l'alimentation ; on y trouva 0,38 p. 100 d'alcaloïde, tandis que les tubercules normaux n'en contiennent que 0,06 p. 100. Les pommes de terre étaient envahies par des moisissures, et, aux endroits recouverts par celles-ci, la teneur en solanine était de 33 p. 100 plus élevée que pour la moyenne générale. L'auteur s'est livré à des recherches bactériologiques sur ces moisissures, et il a réussi à isoler deux bactéries qui ont la propriété de former de la solanine dans des bouillons de pomme de terre préparés à froid. Ces deux microorganismes ont été désignés sous les noms de *Bacterium solaniferum colorabile* et *non colorabile*. Voici la marche suivie par M. Weil pour la recherche de la solanine dans les liquides de culture. Le liquide fut évaporé au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait ; le résidu fut repris par l'eau sulfurique, et la liqueur fut filtrée après 24 heures de repos ; le filtratum fut ensuite incomplètement neutralisé par l'ammoniaque et concentré jusqu'à l'état sirupeux ; on sursatura par l'ammoniaque ; on filtra après 48 heures et le précipité fut lavé longtemps à l'eau ammoniacale, puis repris par l'alcool à 96°. Après cristallisation de l'asparagine, la solution alcoolique fut concentrée et évaporée dans un verre de montre. Il resta de cette évaporation une substance cornée, donnant les réactions caractéristiques de la solanine.

E. S.

Gomme adragante. — M. O'SULLIVAN (*Pharmaceutical Journal*, 1901, 2, p. 40). — Les principaux éléments de la gomme adragante sont : *Cellulose*, insoluble dans l'eau bouillante et dans les acides ou les alcalis dilués et froids. SO^4H^2 dilué bouillant donne de l'arabinose et laisse un résidu cellulosique, qui se dissout peu à peu sous l'action de l'ammoniaque et du brome.

Gomme soluble donnant, par hydrolyse, de 72 à 76 p. 100 d'arabinose.

Granulations ressemblant à de l'amidon, se colorant en bleu par l'iode et donnant, avec la diastase, du dextrose et non du maltose.

Matières azotées semblables à celles de la gomme de Geddah.

Bassorine, qu'on peut dédoubler en deux acides α et β tragacantan-xylan-bassoriques $C^{24}H^{34}O^{20}, H^2O$.

Ces deux acides donnent, par hydrolyse, du tragacanthose et de l'acide xylan-bassorique, qui donne lui-même du xylose et de l'acide bassorique. A. D.

Recherche de l'alcool méthylique dans les préparations pharmaceutiques. M. SIEKER (*Chemiker Zeitung*, *Rep.*, 1901, p. 125). — L'auteur recommande, à cet effet, de chauffer, dans un long tube à essais, 4 à 8 cc. du produit avec une spirale de cuivre oxydé, chauffée au rouge sombre. En présence de l'alcool méthylique, l'oxyde de cuivre est réduit et on perçoit une odeur plus ou moins forte de formaldéhyde.

C. F.

Dosage du phénol dans la gaze phéniquée. — M. J. C. TRESH (*Pharmaceutical Journal*, 1901 (2), p. 138). — 20 gr. de la gaze à essayer sont introduits dans un ballon de 700 cc.; on ajoute 500 cc. d'eau acidulée par HCl et quelques fragments de zinc; on distille et on recueille 300 cc. de liquide ; tout le phénol passe dans la partie distillée et peut être dosé par le brome.

Les résines employées dans la préparation des gazes ne gênent en rien le dosage. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse des matières grasses, par G. HALPHEN. — 1 vol. de 176 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix 2 fr. 50. — Voici un petit volume qui sera fort utile aux chimistes qui ont à s'occuper de l'analyse des matières grasses. M. Halphen, dont la compétence dans ces questions est indiscutable, y a résumé les conférences qu'il a faites à l'Institut Pasteur.

Dans l'analyse des matières grasses, on s'est pendant longtemps borné à l'emploi de quelques procédés empiriques, et il n'y a que peu d'années

que les chimistes disposent, pour l'examen des corps gras, de procédés vraiment scientifiques, empruntés, les uns aux propriétés physiques, les autres à la composition chimique des différentes substances, et, grâce à eux, il est possible d'aborder fructueusement l'étude d'un certain nombre de questions analytiques.

C'est pourquoi l'on chercherait vainement dans la littérature scientifique française un ouvrage qui, coordonnant les progrès accomplis, les présente sous leur forme la plus générale, en montrant tout le profit qu'on peut retirer de leur application.

Celui que M. Halphen publie aujourd'hui marque un pas dans cette voie et possède, de ce fait, une originalité indiscutable.

Conçu dans un but essentiellement pratique, ce livre constitue un véritable guide pour l'analyse des corps gras, dans lequel on trouve, à côté de sobres, mais suffisantes notions théoriques, d'abondants renseignements pratiques et de très nombreuses données sur les constantes des principaux corps gras usuels.

Le livre de M. Halphen sera consulté avec fruit par les analystes et il deviendra un des volumes les plus utiles des laboratoires de chimie pratique.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — Nous recevons le *Bulletin* n° 4, d'octobre 1901, qui, comme les précédents, renferme de très intéressants renseignements sur les essences.

Dans la 1re partie (travaux scientifiques), sont consignées les recherches de MM. Charabot et Hébert sur le mécanisme de l'éthérification dans les plantes.

Dans la 2e partie (revue industrielle), on trouve des notes sur l'origine et la production de quelques huiles essentielles exotiques. Ces documents ont été recueillis au cours d'une mission organisée par MM. Roure-Bertrand. Des reproductions photographiques figurent dans cette partie du *Bulletin*.

Enfin, la 3e partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

CHIMISTE diplômé, bien au courant de l'analyse minérale (voie sèche et humide) et de celle des engrais, s'étant occupé de fabrication, demande emploi dans l'industrie ou dans un laboratoire. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. C.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — Imprimerie parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Note sur le dosage de l'azote,

Par M. Ferdinand Jean.

Tous les chimistes qui ont l'occasion de faire des dosages d'azote par le procédé Kjeldahl savent combien il est désagréable d'être obligé de recommencer les opérations par suite de la rupture des ballons au cours de la distillation. Ayant vu, dans le livre de M. Sidersky sur les *Méthodes internationales d'analyse d'engrais*, qu'en Autriche, on opère la distillation dans des ballons de fonte, j'ai immédiatement prié le constructeur indiqué de m'expédier 2 ballons de fonte pour dosage d'azote. Ayant reçu, au lieu de ballons, deux fioles coniques en fonte d'une capacité d'un litre, je m'en suis servi pour effectuer des dosages d'azote, et, à mon vif regret, j'ai constaté qu'il était impossible de faire la distillation sans avoir un entraînement tumultueux du liquide dans le serpentin et dans l'acide titré. J'aurais considéré ces fioles comme inutilisables, si je n'avais trouvé le moyen de parer aux inconvénients qu'elles présentent. Je crois être utile à mes confrères en faisant connaître ce moyen.

Sur le col de la fiole, on fixe, dans un bon bouchon de liège, une boule de 500 cc. de capacité, portant un tube inférieur de 15 millimètres de diamètre et un autre tube de 18 millimètres, placé à la partie supérieure et un peu latéralement, qu'on raccorde avec le condensateur de M. Lasne.

La partie supérieure de la boule est recouverte, ainsi que les tubes extérieurs du condensateur, par un manchon en papier fort, pour éviter la trop forte condensation des vapeurs. Le liquide à distiller est amené au volume d'environ 400 à 450 cc. Dans ces conditions, en réglant le gaz de façon que le liquide vienne barbotter et remplir environ le tiers de la boule, la distillation s'effectue sans à coups et sans surveillance, une fois le feu réglé. L'appareil présente une grande stabilité, ne nécessite pas de support et l'économie de gaz est très importante.

Comme pour l'attaque, nous employons de préférence l'acide sulfurique additionné de mercure, suivant le procédé primitif de Kjeldahl ; nous nous trouvons très bien d'employer, au lieu du sulfure de sodium, l'hypophosphite de soude recommandé par M. Maquenne. Ce sel précipite, en effet, les composés mercuriques en mercure métallique, et la distillation de l'ammoniaque est de beaucoup plus rapide.

Recherche d

Par MM. L. Po

La question des albumines urinaires ayant donné lieu à de nombreux tra l'Hôpital Saint-Louis, pourra, dans bien des cas, éviter à nos confrères des reche

---

Aciduler nettement 30 cc. d'urine bien filtrée (1) par quelques gouttes d'acide acétique cristallisable (3 à 4 gouttes en général suffisent), agiter, puis abandonner au repos.

- Précipité (2)
  - Soluble dans l'acide acétique concentré . .
  - Insoluble dans l'acide acétique concentré .
- Solution (4) qui, traitée par 4 gouttes d'acide trichloracétique (5) à 1/5 et portée une demi-minute à l'ébullition, donne . . . .
  - un Précipité — A 50 cc. d'urine [débarrassée des nucléoalbumines et de la mucine (4) par précipitation à froid au moyen de l'acide acétique], neutralisée (6) et filtrée, ajouter du sulfate de magnésie à saturation.
    - Précipité insolu chaud . . . . .
    - Solution qui, ac par 2 ou 3 goutt cide acétique à portée à l'ébul donne un précip
  - une Solution qui, séparée bouillante du précipité s'il y en a eu un, est abandonnée au refroidissement.
    - Précipité solu à froid dans les al
    - Qu'il y ait eu ou n d'urine, y ajout sulfate d'ammon laisser reposer tum 2 à 3 gout cuivre très éten Si coloration viol

---

(1) Si l'on a affaire à une urine sanguinolente, la fibrine, spontanément coagulable, reste sur le filtre. Pour la tériser, on filtre l'urine sur une toile et on lave à l'eau le coagulum. Ce coagulum, insoluble dans l'eau pure, se dans le fluorure de sodium à 1 p. 100 et dans le chlorure de sodium à 10 p. 100.

(2) Dans quelques rares cas, ce précipité peut être dû à des urates ou à l'acide urique, ce qu'on reconnaît à rence non floconneuse de ce précipité et à sa forme cristalline au microscope.

(3) D'après Leidié, la mucine des urines purulentes ayant éprouvé la fermentation ammoniacale est aussi une n bumine ; quant à ce qu'on a décrit, dans les mêmes urines, sous le nom de pyine, ce n'est autre chose qu'une alcali-all produite par l'action de l'ammoniaque sur les albumines proprement dites du pus. Une urine purulente non fer ne présente pas les caractères de la mucine, ni de la pyine (précipitation par l'acide acétique).

ılbumines urinaires

t A. Desmoulières.

ıs pensons que le tableau ci-dessous, dont nous nous servons pour nos essais à ıliographiques quelquefois longues et leur économiser ainsi un temps précieux.

		RÉACTIONS DE CONTROLE
. . . .	**Nucléoalbumines**	Urine + 3 volumes d'eau. On verse dans deux tubes, dont un sert de témoin. Dans l'autre, on acidule par l'acide acétique. Si pseudomucines, précipité ou louche appréciable par comparaison. Si précipité abondant, le recueillir, le laver, le dissoudre dans solution de soude étendue et reprécipiter par SO^4Mg à saturation. Rechercher le phosphore (à l'aide du réactif nitromolybdique) dans ce dernier précipité, après l'avoir calciné avec de l'azotate de potasse et de la soude.
. . . .	**Mucine** (3).	L'acide chlorhydrique et l'acide azotique, ajoutés en petite quantité, la précipitent, mais le précipité est soluble dans un excès d'acide. Le phosphate monosodique $PO^4 H^2 Na$ précipite également la mucine. La mucine ne contient pas de phosphore.
. . . .	**Globuline**.	Précipite par un courant d'acide carbonique et par les solutions concentrées de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque.
luble par addition de uelques gouttes d'a- de acétique cristal- sable.	**Albumines acéto-solubles**	Précipitent par le sulfate d'ammoniaque en excès. L'acide trichloracétique les précipite même de leur dissolution acétique.
soluble par addition e quelques gouttes 'acide acétique cris- ıllisable.	**Sérine**.	Précipite par le sulfate d'ammoniaque en excès et par les acides minéraux concentrés.
aud et se dissolvant	**Albumoses**	Précipitent par le sulfate d'ammoniaque en excès. L'acide azotique ajouté à l'urine donne un précipité à froid, qui disparaît à chaud pour reparaître à froid. Les albumoses précipitent par le tannin acétique. Les iodures doubles de potassium et de mercure, l'acide picrique, donnent avec l'urine de volumineux précipités qui sont solubles à chaud.
ecipité, prendre 20 cc. tant vivement, du stallisé à saturation, r. Ajouter au filtra- ution de sulfate de léger excès de soude.	**Peptones**	La liqueur, obtenue par filtration de l'urine saturée de sulfate d'ammoniaque, diluée de son volume d'eau, précipite par le tannin acétique.

) Quand la proportion de nucleoalbumines ou de mucine est faible, l'addition d'acide acétique détermine un trouble me du liquide qui persiste après filtration. On facilite la précipitation des flocons en étendant l'urine de un ou deux es d'eau et attendant plusieurs heures. Après filtration, on obtient ainsi une liqueur limpide où l'on peut rechercher tres albumines.

) L'acide trichloracétique précipite également les alcaloides, mais le précipité disparaît par dilution dans l'eau, par leur, par addition d'alcool et par un excès de cet acide.

) Neutraliser au moyen d'une solution étendue de potasse ou de soude jusqu'à virage au rose de la phthaleine.

Le plâtrage des vins (1),

Par M. L. Magnier de la Source.

J'ai démontré, il y a bien longtemps, que les réactions classiques :

$$a)\ 2(C^4H^5KO^6) + SO^4Ca = K^2SO^4 + C^4H^4CaO^6 + C^4H^6O^6$$
$$b)\ C^4H^5KO^6 + SO^4Ca = KHSO^4 + C^4H^4CaO^6$$

ne sauraient, à elles seules, permettre d'expliquer les modifications produites dans la constitution des vins par l'opération du plâtrage,

1° Parce que ces réactions sont essentiellement limitées ;

2° Parce que l'accroissement de l'acidité d'un vin plâtré ne correspond nullement à l'accroissement prévu par la théorie ;

3° Parce que l'utilisation des réserves de potasse combinées, dans le vin non plâtré, à des acides organiques faibles (acide œnolique, etc.) est indispensable pour permettre au vin plâtré de s'enrichir en sulfate de potasse au delà de la limite assignée aux réactions (*a*) et (*b*).

En ce qui concerne la réaction isolée du tartre sur le sulfate de chaux en solution aqueuse ou hydro-alcoolique, je ne puis que maintenir les conclusions auxquelles je suis arrivé autrefois. Loin d'être contredites, ces conclusions ont été confirmées par les recherches de plusieurs œnologues éminents ; je me crois donc autorisé à les tenir pour exactes, et je demande la permission de les rappeler et de les compléter ici.

Lorsqu'on fait agir un excès de bitartrate de potassium sur un excès de sulfate calcique (2) en présence de l'eau ou d'un mélange d'eau et d'alcool, le poids d'acide tartrique (libre ou combiné) nécessaire à la saturation de l'unité de volume du liquide au sein duquel s'accomplit la réaction demeure sensiblement invariable. Il se produit une augmentation rapide de l'acidité du milieu, mais cette augmentation n'est due qu'à la substitution d'acide tartrique libre à l'acide primitivement saturé à demi.

Soit A l'acidité initiale de la solution saturée de crème de tartre ; l'acidité finale (après action du sulfate de calcium) sera

(1) Nous avons publié dernièrement, dans ce Recueil, une note de M. Carles sur le même sujet. Nous sommes heureux de publier aujourd'hui celle qu'a bien voulu nous adresser M. Magnier de la Source, qui a publié d'importantes études antérieures sur cette question.

(*Note de la Rédaction*).

(2) Si l'un des deux éléments de la réaction est en quantité insuffisante pour que la limite puisse être atteinte, il est de toute évidence que le combat finit faute de combattants.

toujours légèrement inférieure à 2A, et la proportion de sulfate de potassium produite ne s'écartera guère de celle que permet de prévoir l'équation (*a*).

Pour obtenir une acidité plus forte et un poids de sulfate de potassium plus élevé, il suffit d'introduire dans le mélange un sel organique neutre de potassium à acide faible (l'acétate par exemple). On voit aussitôt l'acidité et le sulfate de potassium franchir la limite à laquelle ces deux éléments s'étaient précédemment arrêtés.

Les formules suivantes rendent compte de ce qui se passe alors :

$$SO^4Ca + C^4H^5KO^6 = C^4H^4CaO^6 + SO^4KH$$
$$SO^4KH + C^2H^3KO^2 = C^2H^4O^2 + SO^4K^2.$$

Le sulfate acide de potassium n'intervenant plus, comme dans le premier cas, pour décomposer le tartrate calcique, une nouvelle proportion de tartre peut entrer en réaction, mais l'accroissement supplémentaire d'acidité est dû maintenant à de l'acide acétique et non à de l'acide tartrique.

Lorsqu'on opère sur un vin, l'acide mis en liberté est un acide œnolique, au lieu d'être de l'acide acétique ; il est dès lors facile de comprendre le mécanisme des modifications apportées par le plâtrage dans l'intensité comme dans les caractères de la matière colorante.

Enfin, et pour expliquer les cas fréquents où le plâtrage n'est accompagné d'aucune modification de l'acidité, il me suffira de faire remarquer que, si, à une solution neutre d'acétate de potassium, on ajoute de l'acide tartrique avec précaution, tant que cet acide peut se maintenir en solution, puis du sulfate calcique en excès, l'acidité du mélange demeure invariable, bien qu'une proportion très forte de sulfate de potassium ne tarde pas à apparaître.

Il résulte de ce fait qu'un moût dans lequel tous les sels solubles du raisin peuvent entrer en solution, et qui, à côté de ces sels de potassium solubles, renferme de l'acide tartrique en forte proportion, doit, par l'action du plâtre, se charger d'une dose considérable de sulfate de potassium, sans que son acidité se trouve modifiée.

On m'objectera peut-être que, dans un pareil moût, la dose d'acide tartrique doit être bien minime, vu la faible solubilité du tartre qui peut y prendre naissance.

L'objection serait sans portée, car les moûts et même les vins nouveaux possèdent la singulière propriété de maintenir simul-

tanément en solution des doses très fortes d'acide tartrique et de sels de potasse, sans laisser précipiter aucune trace de tartre pendant un temps assez long.

Voici, par exemple, un vin jeune, parfaitement limpide, bien fermenté, puisqu'il ne renferme plus que 1 gr. 42 par litre de matières réductrices calculées en sucre interverti.

Ce vin a un titre alcoolique de 10 degrés ; il contient 5 gr. 54 d'acide tartrique par litre et 1 gr. 56 de potasse.

Dans un liquide à 10 degrés d'alcool et ne paraissant avoir aucune tendance à laisser déposer du tartre à bref délai, la présence simultanée de 5 gr. 54 d'acide tartrique et de 1 gr 56 de potasse peut paraître singulière au premier abord. Le fait est pourtant exact et bien connu de tous les œnologues.

Un pareil vin, dans lequel l'acide tartrique est en proportion bien supérieure à celle qui serait nécessaire pour transformer toute la potasse en crème de tartre, se serait chargé, si on l'avait plâtré à la cuve, d'un poids considérable de sulfate de potasse, sans que son acidité totale se fût élevée.

Le plâtrage a donc pour principal effet de décomposer, à la faveur de l'acide tartrique libre ou à demi saturé, les combinaisons organiques instables de potassium renfermées dans le moût et d'engager la potasse dans une combinaison stable, qui est le sulfate.

Cette transformation ne s'accompagne pas *forcément* d'un accroissement d'acidité du vin, mais elle a toujours pour conséquence la complète libération des acides œnoliques, d'où les modifications observées dans l'intensité comme dans les caractères chimiques de la matière colorante.

Appareil pour la concentration des bactéries contenues dans les eaux ;

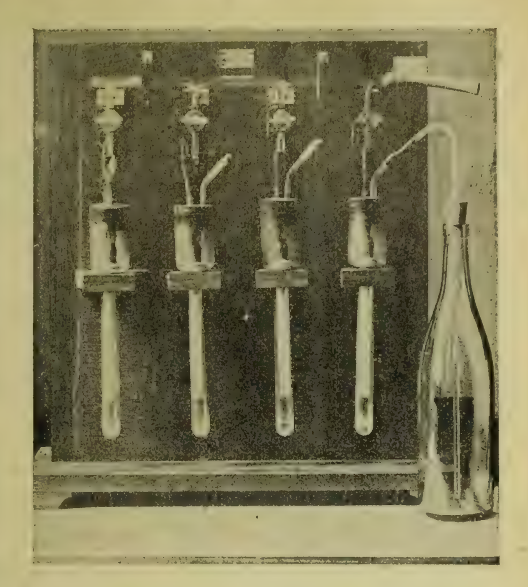
Par M. le Dr F. Bordas.

L'analyse bactériologique des eaux, et la recherche des bactéries pathogènes en particulier, est une opération qui est toujours longue et délicate. Les méthodes actuellement employées ne permettent d'opérer que sur de très faibles fractions du liquide à examiner. On conçoit que des ensemencements pratiqués sur de faibles quantités de l'échantillon prélevé n'offrent pas toutes les garanties voulues, lorsque l'examen a fourni un résultat négatif.

L'appareil que nous avons fait construire permet de concentrer sous un faible volume toutes les bactéries contenues dans

plusieurs litres de liquide et d'obtenir ainsi un liquide d'ensemencement beaucoup plus riche en germes.

L'appareil, comme le montre la figure, se compose d'une petite bougie filtrante placée dans une gaine en verre d'un diamètre légèrement supérieur à celui de la bougie.



Cette gaine est fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Un des trous laisse passer un tube de verre mettant en communication la bougie avec la trompe à vide ; l'autre trou est aussi armé d'un tube de verre, qui pénètre jusqu'au fond de la bouteille contenant l'eau à examiner.

On fait le vide, et tout le liquide contenu dans la bouteille filtre à travers la bougie ; il suffit, une fois l'opération terminée, de laver la bougie avec de l'eau distillée, pour avoir, sous un très petit volume, toutes les bactéries contenues dans l'échantillon.

Dans la figure ci-dessus, on a monté ainsi quatre bougies formant une batterie, afin de pratiquer en même temps quatre opérations.

Chacun des éléments de la batterie est indépendant ; on peut l'enlever pour en opérer la stérilisation à l'autoclave et permettre de faire de nouvelles concentrations.

Note sur l'analyse des cires ; dosage de la résine ; analyse d'une cire factice ; cire de suint,

Par M. Ferdinand Jean.

Lorsque, dans une analyse de cire d'abeilles, le chiffre d'acides libres est supérieur à 0 gr. 020 de potasse, pour 1 gr. de cire, et le chiffre des acides combinés inférieur à 0 gr. 074, on

peut conclure que la cire est impure, qu'elle renferme de la paraffine ou de la cérésine, de la résine ou de l'acide stéarique, ou un mélange de ces deux derniers corps ; il est donc important, pour ces sortes d'analyses, de pouvoir séparer et doser la résine et l'acide stéarique, si l'on a à déterminer la nature des corps adultérants et à les doser.

Ayant reconnu qu'il est facile de séparer la résine de l'acide stéarique en solution dans l'éther, par agitation avec un léger excès d'oxyde de zinc, nous avons appliqué ce procédé à l'analyse des cires. A cet effet, on traite 1 gr. de cire par l'alcool à 80°; on chauffe au bain-marie jusqu'à fusion de la cire ; on agite et on laisse refroidir lentement la solution, puis on la filtre sur filtres équilibrés ; on lave le résidu à l'alcool froid, jusqu'à cessation d'acidité ; on a, d'une part, l'acide stéarique et la résine en solution alcoolique, et, comme résidu insoluble, la cire, le suif, la paraffine ou la cérésine.

Les filtres, séchés à l'air, puis sur l'acide sulfurique, donnent le poids de l'insoluble, et on a, par différence, l'acide stéarique et la résine.

On chasse par distillation la majeure partie de l'alcool ; on reprend le résidu par l'éther, et on agite la solution éthérée avec un léger excès d'oxyde de zinc ; lorsque la solution ne présente plus de réaction acide, on sépare le stéarate de zinc par le filtre et on lave le résidu à l'éther ; la solution éthérée est alors introduite dans une boule à séparation et agitée avec un peu d'eau et d'acide chlorhydrique, afin de décomposer le résinate de zinc ; on ajoute dans la boule à séparation quelques cc. d'éther de pétrole ; on agite fortement et on abandonne au repos ; lorsque les deux couches sont bien séparées, on soutire la solution acide ; on lave la couche éthérée avec un peu d'eau, puis on la verse dans une capsule tarée ; on évapore ; on sèche le résidu à 100 degrés et l'on pèse la résine.

Le poids de la résine ainsi obtenu doit subir une correction additionnelle de 1,6 p. 100.

Connaissant, d'une part, le poids de la résine et de l'acide stéarique dissous dans l'alcool et, d'autre part, le poids de la résine, on a, par différence, le poids de l'acide stéarique.

On vérifie les résultats en calculant les acidités respectives de la cire, de la résine et de l'acide stéarique, comme nous le verrons dans les deux exemples ci-dessous :

A. — Cire jaune d'abeilles suspecte.

Densité à 15 degrés	0,964
Densité à 100 degrés.	0,815
Point de fusion.	62 degrés 6
Acides libres.	0,0274 de potasse
Acides combinés.	0,0557 —
Acides totaux	0,0831 —
Insoluble après saponification dans l'alcool froid.	90 p. 100

Cette cire ne renferme pas de suif, et tous les acides combinés peuvent être considérés comme afférents à la cire, car on peut négliger les acides combinés de la résine, qui sont de 0,004 de potasse seulement ; or, sachant que 0,074 de potasse = 1 gr. de cire, la cire analysée contiendrait 75,25 p. 100 de cire pure et 14 gr. 75 de paraffine, et, puisqu'on a trouvé, d'autre part, 10 p. 100 de matières solubles dans l'alcool (acide stéarique et résine), dont 5,68 de résine, on a, par différence, 4,32 d'acide stéarique.

Pour vérifier les résultats, on peut se servir des données suivantes :

0,019 de potasse = 1 gr. de cire
0,110 » = 1 gr. de résine
0,195 » = 1 gr. d'acide stéarique

on aura donc :

pour 0,7525 de cire, 0,0142 de potasse } = 0,0204
pour 0,0568 de résine, 0,0062 — }

En retranchant cette somme des acides libres totaux (0,0274 — 0,0204), on a 0,007 de potasse afférente à l'acide stéarique, et, comme 0,195 = 1 gr. d'acide stéarique, on trouve 3,589 d'acide stéarique. Sur les 10 p. 100 de soluble dans l'alcool, on a donc 5,68 de résine et 3,589 d'acide stéarique, soit au total 9,269, au lieu de 10 p. 100.

Comme l'acide stéarique du commerce est ordinairement un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique, dont le poids moléculaire est différent de celui de l'acide stéarique pur, et que, d'autre part, les indices de la cire et de la résine peuvent être un peu différents de ceux que nous avons considérés dans

notre exemple, la vérification est satisfaisante et permet de conclure que la cire analysée est constituée de :

Cire d'abeilles.	75,250,	soit en chiffres ronds	75	p. 100
Résine	5,680	—	6	—
Acide stéarique	3,589	—	4	—
Paraffine ou cérésine .	15,000	—	15	—
	99,519		100	

B. — Comme second exemple, nous prendrons une cire jaune, ayant l'aspect de la cire d'abeilles et donnant les constantes suivantes :

Densité.	0,911
Point de fusion	46 degrés 9
Acides libres.	0,091 de potasse
Acides combinés.	0,041 —
Insoluble dans l'alcool froid	47,200 p. 100
Soluble dans l'alcool froid.	52,800 —

Ces constantes s'éloignent beaucoup de celles de la cire d'abeilles ; nous avons fait l'analyse qualitative de cette pseudo-cire, que nous avons trouvée constituée d'acide stéarique, de résine, de paraffine (ou cérésine) et de suif, le tout coloré par un orangé II dissous par l'intermédiaire de l'acide stéarique.

L'analyse quantitative d'un semblable mélange n'était pas sans présenter des difficultés; après quelques essais, nous avons procédé d'après la méthode suivante :

Pour le dosage de la résine en présence de l'acide stéarique, nous avons employé le procédé Gladding, qui consiste à séparer en solution éthéro-alcoolique, au moyen du nitrate d'argent en poudre, l'acide stéarique à l'état de stéarate d'argent insoluble, du résinate d'argent.

Ce procédé a fourni 8,4 p. 100 de résine ; en employant notre procédé à l'oxyde de zinc, on a trouvé 8,02 p. 100 soit, pour moyenne des deux résultats, 8,3 p. 100 de résine.

La partie soluble dans l'alcool étant de 47,2 p. 100, et la résine de 8,3 p. 100, on trouve, pour l'acide stéarique, 44,59 p. 100.

La partie de cette pseudo-cire insoluble dans l'alcool, constituée de suif et de paraffine, a été dissoute dans l'alcool et saponifiée au réfrigérant à reflux; puis on a séparé par le filtre la partie restée insoluble ; cet insoluble, dissous dans l'éther, a laissé, à l'évaporation, 2,67 p. 100 de paraffine.

N'étant pas absolument certain de l'absence d'une petite quantité de cire, nous n'avons pas calculé le suif par différence ; nous avons dosé la glycérine, et, à l'aide du poids obtenu, nous avons calculé la teneur en suif.

A cet effet, 5 gr. de la pseudo-cire ont été saponifiés ; la solution de savon a été précipitée par un lait de baryte, et, dans la liqueur filtrée, on a dosé la glycérine par le procédé au bichromate de potasse et par le procédé Laborde ; on a trouvé :

Par le bichromate . . .	1,65	de glycérine p. 100	
Par le procédé Laborde.	1,638	—	—

soit, en moyenne, 1,644 de glycérine, correspondant à 20,55 de suif.

Comme 20,55 de suif et 26,7 de paraffine donnent 47,25 p. 100, c'est-à-dire le total de l'insoluble dans l'alcool, la pseudo-cire analysée ne contenait pas de cire, et l'analyse peut se traduire comme suit :

Acide stéarique. .	44,59
Résine	8,21
Suif	20,55
Paraffine.	26,70.

Si l'on vérifie par le calcul l'analyse ci-dessus, on trouve :

	Cire reconstituée			Cire analysée
	—			—
Acides libres . . .	0,095 de potasse, au lieu de			0,091
Acides combinés .	0,045	—	—	0,041

Les résultats analytiques se trouvent ainsi confirmés d'une façon satisfaisante, si l'on tient compte des limites dans lesquelles peuvent varier les indices que nous avons considérés pour l'acide stéarique, le suif et la résine.

Nous avons eu l'occasion d'analyser une cire de suint ayant beaucoup de ressemblance physique avec la cire jaune d'abeilles. Cette matière a fourni les indices suivants. :

Point de fusion . . .	58 degrés	
Acides libres	0,250 de potasse	
Acides combinés . .	0,018	—
Indice de Koerstoffer.	0,268	—

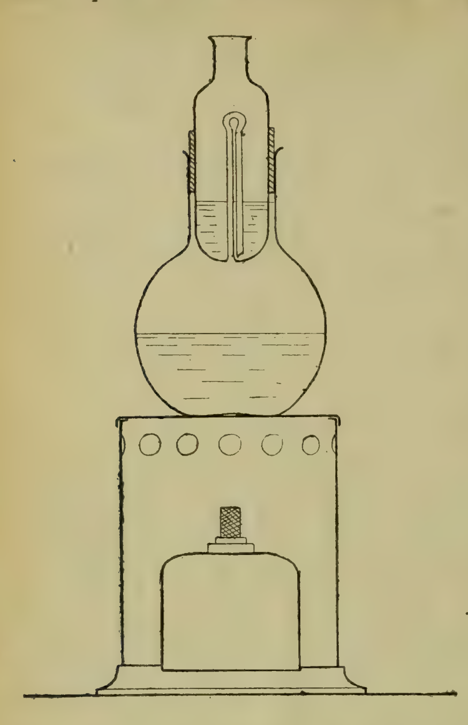
Cette cire est constituée par 47 p. 100 d'acides gras libres, de 50 p. 100 de graisse non saponifiable et de 2 p. 100 de graisse neutre saponifiable.

Nouvel appareil pour le dosage des acides volatils,

Par M. G. Sellier.

L'appareil ci-contre, qui est une simplification de l'appareil dont il a été question dans le dernier numéro de ce Recueil, permet de doser facilement les acides volatils des vins :

Un ballon à large col, chauffé sur un petit fourneau à alcool et dans lequel on met 50 à 60 cc. d'eau distillée, sert de générateur de vapeur. Il est bouché par un autre ballon de forme allongée, destiné à recevoir les 10 cc. de vin nécessaires au dosage, et portant à la partie inférieure un petit siphon de verre. L'ébullition de l'eau produit un courant de vapeur qui traverse le vin et chasse les acides volatils, sans que le volume de celui-ci soit augmenté par suite de condensation, le ballon supérieur étant chauffé par la vapeur elle-même. A la fin de l'opération, il reste environ 5 cc. d'eau dans le ballon inférieur, et, par refroidissement, le vin se trouve siphonné automatiquement.



On lave le ballon supérieur avec 2 à 3 cc. d'eau, qui est également siphonnée, et l'on effectue le titrage des acides fixes dans le ballon inférieur. Cet appareil donne les mêmes résultats que celui précédemment décrit; son emploi est simple et sa pratique à la portée des viticulteurs et des négociants.

Méthodes officielles d'analyse des engrais ;

(*Examen de l'ouvrage de M. Sidersky sur ce sujet*)

Par M. H. Pellet.

(*Suite et fin*) (1)

Méthodes adoptées en Italie

Dosage de l'eau. — Il n'est question que du dosage de l'humidité, après séjour à l'étuve à 100 degrés, pendant quatre heures, quelle que soit la substance à dessécher (page 197).

(1) Voir *Annales de chimie analytique, 1901*, p. 372 et 418.

Cette manière d'opérer ne peut être adoptée pour l'analyse des salins ou des engrais qui en renferment une certaine proportion.

Dosage de l'azote ammoniacal. — On traite la matière avec de l'eau, pure si la matière est neutre, acidulée si la substance a une réaction alcaline, et l'on dose l'ammoniaque sur le liquide filtré.

Or, si l'engrais composé ou non contient du phosphate ammoniaco-magnésien, on ne le dose pas en suivant la méthode italienne.

Pour l'*azote total*, c'est la méthode Kjeldahl-Jodlbauer, contrôlée au besoin par la méthode Dumas.

Pour le dosage de l'*acide phosphorique* à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on laisse le tout pendant quatre heures en repos avant de filtrer.

Pour le *dosage de l'acide phosphorique* dans les engrais organiques, il est dit qu'on peut calciner en présence de la chaux, si cela est nécessaire, ce qui n'est pas admis en Belgique.

On trouve aussi quelques modifications aux méthodes italiennes officielles dans l'annexe, où nous voyons qu'il y a aussi un citrate d'ammoniaque officiel. Pour le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate, on fait un traitement différent de celui adopté soit en Allemagne soit en Belgique : on traite par l'eau à froid et ensuite par le citrate à 35-40 degrés pendant une heure.

Pour la *potasse* (page **209**), on adopte la réduction du chloroplatinate de potasse par l'hydrogène, le lavage à l'eau et le coefficient 0,478.

Pour le lavage du chloroplatinate de potasse, on a adopté l'alcool à 80 degrés.

Enfin, il y a les méthodes indiquées dans un rapport présenté au IVe Congrès de chimie appliquée, tenu à Paris en 1900, et qui indique les méthodes qu'elle croit devoir recommander.

Examinons rapidement ce tableau résumé.

Dosage de l'eau. — On dessèche à 100 degrés jusqu'à poids constant. Nous ferons observer que la température de 100 degrés n'est pas applicable à tous les engrais, notamment à ceux dans lesquels il entre plus ou moins de salins, c'est-à-dire des sels contenant des carbonates alcalins retenant l'humidité, même à 125 et 130 degrés, ainsi que plusieurs chimistes l'ont démontré.

Relativement aux dosages divers de l'acide phosphorique, le rapport de la Commission internationale précise certains points mais en passe sous silence beaucoup d'autres, qui cependant devraient être réglés.

Pour la *potasse*, on dit de suivre la méthode d'analyse au bichlorure de platine, mais sans préciser. Or, nous avons vu combien il y a de variations, soit dans l'alcool, le mode de traitement du chloroplatinate, les coefficients, etc.

Il est vrai de dire que, en tête du rapport, il y a un *nota* dans lequel il est dit que la Commission n'a pas cru devoir insister sur les détails opératoires des méthodes qu'elle recommande, estimant qu'il faut laisser ces détails au choix du chimiste.

C'est très juste jusqu'à un certain point, mais, lorsqu'il s'agit d'un coefficient, les chimistes ne peuvent pas se livrer à des recherches pour savoir s'il faut adopter plutôt 0,4757 que 0,4835 afin de passer du platine à la potasse. Quel est aussi le coefficient exact pour passer du chloroplatinate à la potasse ?

Ils ne peuvent pas non plus vérifier s'il est préférable d'employer soit l'alcool à 80 degrés, soit celui à 95 degrés, soit l'alcool éthéré recommandé par Péligot.

Nous croyons, en outre, que la Commission internationale devrait procéder à une sorte de vérification des diverses méthodes employées dans les pays représentés, en préparant un mélange contenant :

1° de la potasse sous différentes formes ;

2° de l'acide phosphorique sous les trois formes ;

3° de l'azote sous les trois formes ;

4° du phosphate ammoniaco-magnésien ;

5° de la magnésie.

En prenant des substances pures ou dosées séparément, comme pour les superphosphates, on pourrait savoir très exactement la teneur du produit, et un échantillon serait adressé à quelques laboratoires en France, en Belgique, en Allemagne, en Autriche, en Italie et aux Etats-Unis d'Amérique.

Au besoin, on pourrait envoyer des échantillons à tous les chimistes qui ont fait partie de la Commission internationale ; ce serait un moyen d'arriver à étudier et à expérimenter les méthodes employées dans les divers pays, comme le dit si judicieusement M. D. Sidersky.

Il est indispensable d'arriver à un accord international sur bien des points, et c'est dans ce but que nous avons cru devoir examiner l'ouvrage de M. D. Sidersky et présenter les observations que nous venons de résumer.

D'autres collègues pourront aussi formuler leurs observations sur le même ouvrage, et ainsi on aura les éléments d'une discussion intéressante au V[e] Congrès international de chimie appliquée qui se tiendra à Berlin en 1902.

Nous voudrions aussi qu'il soit fait mention de l'emploi des liqueurs titrées décimales, c'est-à-dire dont 1 cc. correspond à 0,1 ou 0,01 de la substance qu'on veut doser. Par exemple, pour l'azote, 10 cc. = 0,10 d'azote, au lieu de 10 = 0,14, comme cela se fait d'habitude.

Au point de vue des analyses d'engrais, il y aurait ainsi seulement deux ou trois liqueurs spéciales. De cette manière, on éviterait bien souvent des erreurs de la part de ceux qui sont chargés des analyses et des calculs, et les opérations se feraiennt plus rapidement.

On pourrait également adopter des volumes équivalents (ou atomiques), pour simplifier encore les calculs ou même les supprimer à peu près entièrement, c'est-à-dire prendre, par exemple, 36 cc. d'une liqueur pour doser la magnésie, 64 cc. pour doser l'acide phosphorique par les méthodes ordinaires, 37 cc. 5 pour le dosage par le phosphomolybdate d'ammoniaque, 47 cc. 5 ou 48 cc. 3 pour le dosage de la potasse par le platine, 19 cc. 3 pour le dosage par le chloroplatinate de potasse.

En préparant des solutions correspondant à 1 ou 10 p. 100, on a immédiatement le résultat ; il suffit de voir où la virgule doit se placer ; si l'on est forcé de préparer des liqueurs à 2 ou 5 p 100, il est facile d'établir le volume à prendre pour correspondre au volume atomique ou équivalent, puisqu'on opérerait de la même façon pour chaque substance spéciale.

Cette manière d'opérer présente incontestablement de grands avantages, lorsqu'on a un certain nombre d'analyses à exécuter sur des produits à peu près semblables.

Cela présente moins d'intérêt lorsqu'on a des matières à analyser variant à chaque instant de composition et qu'on a peu d'échantillons.

Comme conclusions des observations qui précèdent, nous pensons que le prochain Congrès pourrait s'occuper de résoudre les questions suivantes :

1° *Dosage de l'humidité.* — A quelle température faut-il chauffer les engrais qui peuvent renfermer plus ou moins de sels, *dits salins*, dans lesquels il entre des carbonates alcalins qui ne se dessèchent pas à 100 degrés dans les conditions ordinaires?

2° Quelle est la meilleure liqueur alcoolique pure ou additionnée d'une autre substance pour le lavage du chloroplatinate de potasse?

3° Quel coefficient doit-on adopter pour passer du chloroplatinate de potasse à la potasse?

4° Quel coefficient doit-on adopter pour passer du platine à la potasse?

5° Uniformiser la composition des liqueurs de citrate d'ammoniaque, la durée du traitement des matières et la température, en examinant notre proposition du traitement à chaud, qui éviterait bien des difficultés.

6° Uniformiser la préparation de la liqueur magnésienne.

7° Adopter la méthode Ruffle-Houzeau d'une façon générale pour le dosage de l'azote total, au même titre que la méthode Kjeldhal-Jodlbauer ; recommander l'emploi du tube de fer et de l'oxalate de chaux.

8° Stipuler que le dosage de l'ammoniaque ne doit être fait qu'en présence de la magnésie et après avoir traité la matière par une liqueur acide faible, pour être assuré d'avoir toujours l'ammoniaque du phosphate ammoniaco-magnésien.

9° Recommander l'emploi du sulfate de fer ammoniacal pour le dosage de l'azote nitrique.

10° Recommander pour le dosage du fer le procédé Weil par le protochlorure d'étain seul.

H. PELLET

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Titrage de l'acide phosphorique par la baryte, la strontiane et la chaux. — M. CAVALIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 juin 1901). — Si l'on titre une solution d'acide phosphorique par une solution de potasse ou de soude, en employant, comme indicateurs, le méthylorange et la phénolphtaléine, le virage du premier de ces réactifs, très facile à saisir, correspond généralement à la saturation d'un atome d'hydrogène de l'acide phosphorique, et le virage du second à la saturation de deux atomes (ce virage est imparfait par suite de l'hydrolyse du phosphate dimétallique formé).

Avec les bases alcalino-terreuses, les résultats varient selon la dilution, selon la nature de la base et selon la façon dont la saturation est conduite.

M. Cavalier a recherché les conditions dans lesquelles il convient de se placer pour doser l'acide phosphorique à l'aide de ces bases, et les résultats qu'il publie sont ceux qu'il a obtenus en versant des solutions de baryte, de strontiane et de chaux, dont la concentration variait de 1/10 à 1/100 de molécule par litre, dans une solution d'acide phosphorique contenant 1/5 de molécule par litre.

Baryte. — La baryte (1/10) donne un précipité gélatineux qu'il faut redissoudre dans la liqueur acide par agitation ; en solution

plus concentrée, cette redissolution ne se fait plus ; on obtient une liqueur à la fois limpide et neutre, et le titrage est impossible.

Si l'on remplace le méthylorange par le paranitrophénol, la liqueur incolore prend, au moment de la saturation, une teinte très pâle, dont l'intensité augmente si l'on continue l'addition d'eau de baryte.

Le virage est plus facile à observer que celui du méthylorange, mais il a moins de sensibilité.

Si l'on continue l'addition d'eau de baryte assez lentement pour que le précipité gélatineux tribarytique se transforme en bibarytique cristallisé, le virage de la phtaléine est remarquablement net ; il se produit très exactement avec une molécule de base et permet un titrage précis.

Ce virage net peut être obtenu avec des dilutions quelconques, soit à froid, soit à chaud. En liqueur concentrée, il est préférable de chauffer la liqueur neutre au méthylorange jusqu'à apparition du précipité et de continuer la saturation dans la solution chaude ; la cristallisation du précipité est ainsi plus rapide.

Strontiane. — La strontiane concentrée (1/10) se comporte comme la baryte ; elle peut donner un virage très net en opérant soit à froid, soit à chaud.

Avec les solutions plus étendues, la formation du précipité cristallisé est plus lente ; le titrage net et précis est encore possible, mais seulement à froid, et il exige plusieurs heures.

Chaux. — La chaux peut donner le même virage net avec formation de phosphate bicalcique cristallisé, mais plus difficilement encore ; il faut que la dilution n'atteigne pas 1/100 de molécule par litre et que la saturation se fasse à froid et lentement.

Lorsque, dans la saturation par une des trois bases, le précipité n'est pas entièrement cristallisé au moment du virage de la phénolphtaléine, celui-ci est toujours médiocre et incertain ; la teinte rose pâle obtenue disparaît rapidement, et il faut ajouter quelques gouttes de base pour qu'elle reparaisse persistante pendant quelques minutes. L'addition brusque d'un excès de base et le retour avec un acide titré donnent une décoloration de la phénolphtaléine présentant le même caractère d'incertitude que le virage direct.

Avec la baryte, ce virage exige l'addition de quantités de base très variables, comprises, pour les dilutions employées, entre 1 mol. 08 et 1 mol. 25. Le nombre trouvé est d'autant plus voisin de 1 que l'agitation est plus complète, la durée de l'opération plus longue ou la liqueur plus étendue ; toutes ces circonstances sont précisément celles qui facilitent la formation du précipité cristallisé.

La strontiane donne des résultats plus élevés et plus constants que les précédents ; ils sont compris entre 1 mol. 30 et 1 mol. 40.

Avec la chaux, les quantités nécessaires sont plus grandes

encore et comprises entre 1 mol. 40 et 1 mol. 52. Les nombres les plus élevés et les plus réguliers sont donnés par la solution la plus étendue. Leur constance est suffisante pour permettre le titrage de l'acide phosphorique avec l'eau de chaux étendue (1/100 de molécule par litre) ajoutée sans précaution particulière, en présence de la phénol phtaléine, lorsqu'on pourra se contenter d'une précision médiocre. Le virage correspond sensiblement à la saturation des trois atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Détermination des carbonates alcalino-terreux et des terres alcalines dans la terre arable. — M. le Dr IMMENDORFF (*Zeits. f. angew Chemie*, 1900, p. 1177). — L'auteur recommande, pour la détermination des carbonates alcalino-terreux, le procédé qui consiste à traiter la terre par un excès d'une solution acide titrée, de chauffer à l'ébullition et de titrer en retour l'acide non absorbé.

Ce procédé peut être employé même dans les terrains riches en carbonate de chaux et de magnésie ; mais on ne peut y avoir recours lorsque le sol ne renferme que des traces de carbonates alcalino-terreux.

L'alcalinité de presque toutes les terres labourables qui ne renferment pas de carbonates est due aux hydrosilicates de chaux, qui sont facilement décomposables et jouent un rôle important au point de vue de la valeur nutritive de la terre. Afin d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence de l'acide humique et de la silice mise en liberté, l'auteur, après traitement par l'acide bouillant, filtre la solution refroidie. L'acide humique et la silice restent ainsi sur le filtre.

Le mode opératoire consiste à agiter de 5 à 10 gr. de terre séchée avec 200 cc. d'eau chaude ; on ajoute 25 cc. de SO^4H^2 N/5 et l'on chauffe pendant une demi-heure à une douce ébullition. Après refroidissement, on filtre et on titre l'excès d'acide en présence de la phtaléine du phénol. La chaux, calculée d'après l'acide absorbé, correspond très sensiblement à la chaux trouvée par l'analyse directe.

L'auteur a fait deux autres essais *à froid* ; l'un avec SO^4H^2 N/5, en laissant pendant 24 heures en contact, l'autre avec de l'acide citrique à 1 p. 100, en laissant pendant 72 heures en contact.

Les trois résultats ont été concordants.

La facilité avec laquelle les combinaisons de chaux et de magnésie se dissolvent dans les traitements précédents, peut les faire envisager comme des composés facilement absorbables par les racines.

L'auteur s'est livré à un grand nombre d'essais du même genre sur des terres de toute provenance, et toujours il a constaté la présence de ces combinaisons peu stables de chaux et de magnésie. Si l'on a observé, dans certains cas, les effets favorables d'une addition de chaux à la terre, l'action bienfaisante qu'on a constatée est due à d'autres causes.

L'auteur critique ensuite la méthode de Stutzer et Hartleb pour la détermination des carbonates alcalino-terreux dans les engrais renfermant de la chaux et dans la terre arable.

Dans cette méthode, on laisse en digestion, pendant un certain temps, les carbonates de chaux et de magnésie finement pulvérisés, avec du chlorure ou du sulfate d'ammonium. Il se produit, par double décomposition, du carbonate d'ammoniaque et des chlorures ou sulfates de chaux et de magnésie. On recueille l'ammoniaque par distillation dans une solution acide d'un titre connu. On trouve ainsi l'ammoniaque correspondant à la chaux et à la magnésie.

Schütte critique cette méthode.

Les carbonates de fer contenus dans certains sols donnent lieu à la même double décomposition avec le chlorure d'ammonium ; il en est de même de certains silicates. Woy a également reproché à cette méthode son inexactitude ; en effet, lorsqu'on fait bouillir les solutions aqueuses de sulfate et de chlorure d'ammonium, il se produit un dédoublement de ces sels en acide et en ammoniaque, et, après une ébullition prolongée, on constate que la liqueur présente une forte réaction acide. On peut donc trouver, par cette méthode, des carbonates, alors qu'en réalité il n'y en a pas. L'auteur rejette donc complètement cette méthode, lorsqu'il s'agit de terres pauvres en carbonates alcalino-terreux.

J. W.

Dosage de l'indican dans l'urine à l'état d'indigo. — M. BOUMA (*Zeits. f. physiologische Chemie,* 1901, p. 82). — L'indican est dédoublé par les acides et par certains ferments en glucose et indoxyle, qui se transforme en indigo au contact de l'oxygène de l'air.

Pour doser l'indican dans l'urine, Wang-Obermayer conseille de traiter l'urine par le perchlorure de fer acidulé au moyen de HCl, qui oxyde l'indican pour former de l'indigo ; on extrait l'indigo par le chloroforme ; on évapore la liqueur chloroformique ; on lave successivement le résidu avec l'éther, l'alcool et l'eau, et on dose l'indigo à l'aide du permanganate de potasse.

Cette méthode présente l'inconvénient de donner des résultats trop faibles, attendu que l'indirubine et le brun d'indigo, qui sont précipités par le perchlorure de fer en même temps que l'indigo bleu, sont un peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur préfère traiter l'urine par une solution d'isatine dans

HCl, qui réagit sur l'indoxyle et donne de l'indirubine à l'état de pureté. On opère de la façon suivante : on précipite l'urine par le dixième de son volume d'acétate de plomb ; on filtre ; on chauffe le filtratum pendant un quart d'heure au bain-marie avec un volume égal d'une solution contenant 20 milligr. d'isatine dans HCl ; après refroidissement, on extrait l'indigo par le chloroforme et on le dose par le permanganate de potasse.

L'isatine prenant part à la formation de l'indigo, il se produit deux fois plus de ce corps que n'en produit l'oxydation de l'indican, et on est obligé de prendre la moitié du résultat obtenu.

BIBLIOGRAPHIE

L'acide carbonique liquide. — *Son développement et ses applications industrielles*, par H. Schleicher, des glacières de l'Est, à Nancy. — 1 vol. de 111 pages (chez l'auteur, 39, rue Jean Lamour, à Nancy), prix : 4 fr. 50. — La fabrication de l'acide carbonique liquide a pris, depuis quelques années, un grand développement en France. On a apporté à cette fabrication de grandes modifications et améliorations, de sorte qu'actuellement, on peut obtenir de l'acide carbonique liquide à un prix très réduit et dans un grand état de pureté.

L'auteur s'est proposé de montrer les services que rend et que peut rendre l'acide carbonique liquide dans diverses industries.

Les principales applications dont il s'occupe sont les fabriques d'eaux gazeuses, de limonades, de vins mousseux, les brasseries et entrepôts de bière, les fabriques frigorifiques, les bains d'acide carbonique, les pompes à incendie fonctionnant à l'acide carbonique

Pour chacune de ces applications, l'auteur, qui est un praticien, donne tous les détails de manipulations utiles à connaître. C'est à ce point de vue que le livre que nous signalons à nos lecteurs sera précieux pour tous ceux qui s'occupent d'industries ayant recours à l'emploi de l'acide carbonique liquide.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3e.

ON DEMANDE un chimiste ou pharmacien au courant des analyses alimentaires et médicales. — S'adresser à M. Rocques, 2, place Armand Carrel, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1901.

TABLE DES AUTEURS

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie.

